

Anorganische Redox-Ionenaustauscher und ihre Anwendung zur Abtrennung von Radioruthenium

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Raimund Winkler
aus Schurgast

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Anorganische Redox-Ionenaustauscher und ihre Anwendung zur Abtrennung von Radioruthenium

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Raimund Winkler

aus Schurgast

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 8. 6. 1966
Tag der mündlichen Prüfung am 2. 7. 1966
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Starke
Mitberichterstatter: Prof. Dr. C. Mahr

I n h a l t

<u>1. Einleitung</u>	Seite
1. Aufgabenstellung	1
2. Redoxaustauscher	1
3. Anorganische Ionenaustauscher	3
4. Abtrennung von Ruthenium aus Spaltprodukten	6
 <u>2. Anorganische Redox-Ionenaustauscher</u>	
1. Verwendete Ionenaustauscher	7
1.1 Aufbau	7
1.2 Wassergehalt	11
1.3 pH-Titrationskurven	12
1.4 Ionenaustauschkapazitäten	14
1.5 Anwendungsbereiche	14
2. Bindung von Redox-Ionen an anorganische Ionenaustauscher	15
2.1 Vorversuche	15
2.2 Zeitlicher Verlauf des Austausches	18
2.3 Konzentrationsabhängigkeit	34
2.4 pH-Abhängigkeit	41
2.5 Säulenverfahren	45
2.6 Ionenaustausch- und Redoxkapazitäten	49
2.7 Stabilität der Redox-Ionenaustauscher	54
3. Diskussion	55
 <u>3. Anwendung zur Abtrennung von Ruthenium</u>	
1. Reine Rutheniumlösungen	57
1.1 Auswahl der Austauscher	57
1.2 Optimale Versuchsbedingungen	57
2. Spaltproduktlösung	58
2.1 Ausgangslösung	58
2.2 Trennungsgang	59

	Seite
2.3 Isolierung von Ruthenium-106	60
2.4 Radiochemische Reinheit der getrennten Nuklide	60
3. Diskussion	63
4. Experimentelles	
1. Charakterisierung der Ionenaustauscher	66
1.1 Bestimmung der Trockengewichte	66
1.2 pH-Titrationskurve von ZP-1	66
1.3 pH-Titrationskurve von HZO-1	66
2. "Batch"-Verfahren	67
2.1 Zeitlicher Verlauf des Austausches	67
2.2 Konzentrations- und pH-Abhängigkeit	68
3. Säulenverfahren	69
3.1 Auswaschversuche	69
3.2 Elutionskurven	69
3.3 Ionenaustauschkapazitäten	69
3.4 Redoxkapazitäten	70
3.5 Rutheniumabscheidungen	70
4. Bestimmungen	71
4.1 Radiochemisch:	
Jodid (S.71) - Bromid (S.72) - Sulfat (S.72)- Dichromat (S.73) - Natrium (S.74) - Cäsium (S.74) - Silber (S.74) - Kobalt(S.75)- Eisen (S.75) - Cer (S.75) - Ruthenium (S.76)	
4.2 Oxydimetrisch:	
Hydroxylammonium (S.77) - Hydrazinium (S.78)- Sulfit (S.78) - Thiosulfat (S.79) - Dithionit (S.80) - Phosphit (S.80) - Oxalat (S.81) - Permanganat (S.81)	

	Seite
5. Meßanordnungen und Geräte	82
5.1 Gammamessung	82
5.2 Betamessung	82
5.3 Gammaspektrometrie	83
5. <u>Zusammenfassung</u>	84
6. <u>Literatur</u>	86



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554417_0058

1. Einleitung

1. Aufgabenstellung

Es war Aufgabe vorliegender Arbeit,

1. anorganische Redoxsysteme an anorganische Ionen-
austauscher zu binden und
2. die so erhaltenen Redox-Ionenaustauscher zur
Abtrennung radioaktiver Isotope der Edelmetalle
anzuwenden.

Im einzelnen sollten die verwendeten Ionenaustauscher, besonders Zirkoniumphosphat- und Zirkoniumoxidhydrat-Gele, charakterisiert und die Aufnahme der Redox-Ionen in Abhängigkeit von der Beladungszeit, sowie der Konzentration und dem pH-Wert der eingesetzten Lösungen untersucht werden. Als Anwendung bot sich die in manchen Fällen nicht befriedigend gelöste Abtrennung und Isolierung von Ruthenium-106 aus alten Spaltproduktlösungen an.

2. Redoxaustauscher

Als Redoxaustauscher werden feste und unlösliche Reduktionsmittel bezeichnet, die infolge besonderer poröser Struktur mit gelösten Verbindungen reagieren können. Im Gegensatz zu gelösten Redoxsystemen lassen sie sich bequem von der Lösung abtrennen, und diese wird im allgemeinen durch Oxydations- bzw. Reduktionsmittel nicht verunreinigt. SANSONI unterteilt den Begriff Redoxaustauscher in Redoxite und Redox-Ionenaustauscher (1). Während Redoxite das Redoxsystem chemisch unlöslich in eine geeignete feste Phase eingebaut enthalten, werden Redox-Ionenaustauscher durch Beladen von Ionenaustauschern mit reduzierenden oder oxydierenden Verbindungen erhalten. Das unlösliche Grundgerüst kann organischer oder anorganischer Natur sein.

Es ergibt sich folgende Nomenklatur:

Redoxaustauscher			
Redoxite		Redox-Ionenaustauscher	
organische (Redoxharze)	anorganische (Redoxminerale)	organische	anorganische

Die entscheidenden physikalisch-chemischen Faktoren für die Reaktionsweise aller Redoxaustauscher sind Redoxkapazität, Normalpotential und Reaktionsgeschwindigkeit. Die Eigenschaften der Redox-Ionenaustauscher werden zusätzlich durch die verwendeten Ionenaustauscher mitbestimmt, da die Redoxsysteme als Gegenionen, durch Neutraladsorption oder durch Komplexbildung an diese gebunden sind.

Die ersten Veröffentlichungen über Redoxaustauscher sind zwei Patentanmeldungen der IG Farbenindustrie Wolfen aus den Jahren 1943/44. Darin beschreiben GRIESSBACH und Mitarbeiter sowohl einen mit reduzierenden Schwermetallkationen beladenen Ionenaustauscher (2), als auch ein reduzier- und oxydierbares Formaldehydharz mit einkondensiertem Chinon/Hydrochinon (3). Das Gebiet der Redoxaustauscher wurde danach hauptsächlich in drei Arbeitskreisen bearbeitet: von CASSIDY seit 1948 in den USA, von SANSONI und von MANECKE seit 1952 in Deutschland. CASSIDY und Mitarbeiter leiteten die systematische Entwicklung der Redoxharze mit der Synthese von Polyvinylhydrochinon-Mischpolymerisationsharzen ein (4). SANSONI belegte Ionenaustauscher mit ionischen reversiblen Redoxsystemen (5) und baute die Arbeitsmethoden des Redoxaustausches in Analogie zum Ionenaustausch systematisch aus. MANECKE widmete sich der Synthese brauchbarer Polykondensationsharze und der Kapazitäts- und Potentialmessung an Redoxaustauschern. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung befindet sich bei CASSIDY und KUN (6).

Anwendung fanden die Redoxaustauscher zunächst nur zur Entfernung von Sauerstoff aus Kesselspeisewasser. Diesem Zweck

dienten die ersten Produkte der IG Farbenindustrie, die Redoxaustauscher von MILLS und DICKINSON (7), sowie die Harze von SANSONI (8) und MANECKE (9). SANSONI berichtete über die Entfernung von Peroxiden und Halogenen aus Wasser und anderen Lösungsmitteln (10). Er untersuchte die Verwendbarkeit von Redoxaustauschern als unlösliche Harzreduktoren zur Reduktion von Kationen analog den Metallreduktoren für anschließende oxydimetrische Bestimmungen (11) und die Anreicherung von Schwermetallen an Redoxaustauschern (12). In der Zwischenzeit wurden weitere Anwendungen in der Technik, Biochemie, Chemotherapie und Elektrochemie mitgeteilt (6). Redoxaustauscher mit starkem Farbumschlag wurden zum Spurennachweis von Oxydationsmitteln verwendet (13)(14). Dem Einsatz von Redoxaustauschern auf organischer Grundlage sind Grenzen gesetzt unter stark oxydierenden Bedingungen und in den Fällen, wo es auf thermische und strahlenchemische Beständigkeit ankommt. Geeignete anorganische Redoxaustauscher sind bisher nicht bekannt. Lediglich das Tonmineral Nontronit, welches das System Eisen(II)/Eisen(III) enthält, ist in seinen Eigenschaften als anorganischer Redoxit näher untersucht worden (15)(16).

3. Anorganische Ionenaustauscher

Seit etwa 1950 befassen sich zahlreiche Arbeiten mit dem Ionenaustausch an anorganischen, schwerlöslichen Substanzen. Es hatte sich gezeigt, daß anorganische Austauscher gegenüber den Harzaustauschern höhere thermische und strahlenchemische Stabilität besitzen (17), daß sie gegen Oxydationsmittel beständiger und für bestimmte Ionen selektiv sein können (18). Deshalb wurde seither nicht nur das Austauschverhalten vieler anorganischer Substanzen und Minerale untersucht, sondern es wurden neue Typen anorganischer Austauscher synthetisiert und die Eigenschaften der bekannten Materialien verbessert (19). Viele dieser Arbeiten stehen im Zusammenhang mit Problemen der Kernforschung, wie der Entfernung radioaktiver Nuklide aus Abwässern und der Trennung von Spaltproduktgemischen.

Hier befaßten sich besonders die Arbeitskreise von AMPHLETT (Atomic Energy Research Establishment Harwell, Großbritannien) und KRAUS (Oak Ridge National Laboratory, USA) mit grundlegenden Untersuchungen.

Nach AMPHLETT (20) lassen sich die anorganischen ionenaustauschenden Substanzen in folgende Grundtypen einteilen:

1. Austauscher mit definierter Kristallstruktur
 1. Aluminosilikate und Analoge durch isomorphen Ersatz
 - 1.1 zweidimensionale Schichtstrukturen
(Beispiel: die Tone)
 - 1.2 dreidimensionale Käfigstrukturen
(Beispiel: die typischen Zeolithe)
 2. nichtsilikatisches Material
(Beispiel: die Salze der Heteropolysäuren)
2. schlecht kristallines und amorphes Material
 1. wasserhaltige Oxide mehrwertiger Metalle
(Beispiel: Zirkoniumoxidhydrat)
 2. saure Salze von mehrwertigen Metallen und mehrbasischen Säuren
(Beispiel: saures Zirkoniumphosphat)

Große Bedeutung besitzen die oben genannten wasserhaltigen Oxide der mehrwertigen Metalle (Tabelle 1), die in einem weiten pH-Bereich schwerlöslich sind und ähnlich den organischen Austauschern eine quellbare und poröse Struktur besitzen. Zunehmende Bedeutung erlangen auch die sauren Salze von mehrwertigen Metallen und mehrbasischen Säuren. Besonders intensiv wurden die sauren Phosphate des Zirkoniums untersucht (21)(22).

Dem Ionenaustausch an anorganischen Austauschern sind häufig weitere Effekte überlagert. So werden Ionen, die mit den

Gerüstbestandteilen unter Komplexbildung reagieren, von dem Austauscher besonders gut aufgenommen und nur schlecht und unvollständig gegen andere Ionen ausgetauscht. Mehrwertige komplexbildende Ionen laden oft den Austauscher um. Das führt zu einer zusätzlichen Bindung von entgegengesetzt geladenen Ionen (23). Geeignete Ionen können durch Fällung irreversibel an dem Austauscher fixiert werden. Sie lassen sich dann normalerweise nicht wieder austauschen. In seltenen Fällen werden Ionen der Lösung reduziert oder oxydiert, wenn der Austauscher reduzierende oder oxydierende Eigenschaften besitzt. Ein Beispiel hierfür ist das eisenhaltige Tonmineral Nontronit (15).

Tabelle 1

Elemente, deren wasserhaltige Oxide
Ionenaustauschereigenschaften zeigen (24)

G R U P P E					
III	IV	V	VI	VII	VIII
Al	Si				
Ga	Ge				
In	Sn				
	Pb	Bi			
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Y	Zr	Nb	Mo		
La	Hf	Ta	W		
und Lanthanide	Th		U		

4. Abtrennung von Ruthenium aus Spaltprodukten

Bei der Uranspaltung entstehen radioaktive Isotope des Rutheniums mit Spaltausbeuten von 0,09% bis 2,9% (25). Nach dem Abfall der kurzlebigen Nuklide sind zunächst die Isotope Ruthenium-103 (Halbwertszeit 40 Tage) und Ruthenium-106 (1 Jahr), später nur noch Ruthenium-106, im Gleichgewicht mit dem radioaktiven Tochternuklid Rhodium-106, neben anderen Spaltprodukten nachweisbar.

Für die Abtrennung der Rutheniumisotope wurden mehrere Methoden angegeben, die im allgemeinen auf der Trennung durch Oxydation zum leichtflüchtigen Rutheniumtetroxid oder durch Reduktion zum Metall beruhen (26). Die Destillation des Rutheniumtetroxids, meist aus saurer Lösung mit starken Oxydationsmitteln wie Natriumwismutat (27), ist schnell und quantitativ durchführbar und gewährleistet einen guten Austausch zwischen Trägerruthenium und radioaktivem Ruthenium. Die Methode ist jedoch nur für kleine Lösungsmengen geeignet. Als weiteres Trennverfahren ist die Extraktion von Rutheniumtetroxid in verschiedene organische Lösungsmittel zu nennen (28)(29). Für analytische Zwecke wurde ein polarographisches (30) und ein elektrolytisches Verfahren (31) beschrieben. Die Trennungsmöglichkeiten an Ionenaustauschern wurden intensiv untersucht (32)(33). Ionenaustauschverfahren konnten sich jedoch nicht durchsetzen, da in wässrigen, sauren und alkalischen Rutheniumsalzlösungen meist mehrere komplexe Ionen nebeneinander auftreten können (34). Im Hinblick auf die Lagerung und Abfallbeseitigung von Spaltprodukten sind Untersuchungen der Austauschigenschaften vieler Minerale für Ruthenium vorgenommen worden (35).

2. Anorganische Redox-Ionenaustauscher

1. Verwendete Ionenaustauscher

Von den verfügbaren anorganischen Ionenaustauschern schieden die silikatischen aus, da sie im allgemeinen eine zu geringe Beständigkeit gegen Säuren und Laugen besitzen, relativ langsam reagieren und häufig eine ungünstige mechanische Beschaffenheit haben. Ein synthetisches Ultramarinblau und das Tonmineral Nontronit, in einer für Säulenbetrieb geeigneten Körnung, wurden nur zu vergleichenden Messungen herangezogen.

Gute mechanische und chemische Stabilität zeigen die in definierter Korngröße erhältlichen Ionenaustauscher auf der Grundlage von mikrokristallinen Gelen schwerlöslicher Zirkoniumverbindungen (19).

Als Kationenaustauscher standen zur Verfügung

Zirkoniumphosphat (Bio-Rad ZP-1),

Zirkoniummolybdat (Bio-Rad ZM-1),

Zirkoniumwolframat (Bio-Rad ZT-1)

und als Anionenaustauscher

Zirkoniumoxidhydrat (Bio-Rad HZO-1).

Eine Übersicht über die wichtigsten Daten liefert Tabelle 2.

In den folgenden Versuchen erwiesen sich Zirkoniummolybdat und Zirkoniumwolframat als Redoxite. Für das Studium der Bindung von Redox-Ionen an anorganische Ionenaustauscher blieben daher nur Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 und Zirkoniumphosphat ZP-1 übrig.

1.1 Aufbau

Zirkoniumoxidhydratgel wird durch Fällung von Zirkonylchloridlösungen mit Ammoniak, anschließendes Auswaschen, Trocknen des feinteiligen Niederschlags und Körnung erhalten (36). Dieses polymere vernetzte Oxidhydrat ist amphoter. Wie ähnliche wasserhaltige Oxide der vierwertigen Metalle (Tabelle 1) kann es in Abhängigkeit von der Basizität des Metalls

Tabelle 2

Daten der in dieser Arbeit verwendeten anorganischenIonenaustauscher

Bezeichnung Kontrollnr. Herstellungs- datum	Zusammen- setzung	Austauscher	Siebzahl (US-mesh)	pH- Stabilitäts- bereich	Kapazität (mVal/g) nach (19)	Trocken- gewicht
HZO-1 (62) Nr. 1535, B-1474 1962	Zirkoniumoxid- hydrat, mikro- kristall. Gel	amphoter	50-100	pH=1 bis 5n basisch	Katalog: 1,5 1,1	81,3 %
HZO-1 (64) 1964	dsgl.	dsgl.	dsgl.	dsgl.	Katalog: 1,5	82,5 %
HZO-1 (65) Nr. 2952 1965	dsgl.	dsgl.	dsgl.	dsgl.	Katalog: 1,5 1,3	83,3 %
HZO-1 (20-50) Nr. 3001 1965	dsgl.	dsgl.	20-50	dsgl.	Katalog: 1,5 1,27	86,7 %
ZP-1 1964	Zirkoniumphos- phat, mikro- kristall. Gel	Kationen	50-100	stark sauer bis pH=13	Katalog: 1,9	87,0 %
ZM-1 Nr. B-1593 1962	Zirkoniummolyb- dat, mikro- kristall. Gel	Kationen	50-100	pH=1 bis pH=5	Katalog: 0,6 1,05	85,2 %
ZP-1 1964	Zirkoniumwolff- ramat, mikro- kristall. Gel	Kationen	50-100	pH=1 bis pH=6	Katalog: 0,6	89,0 %

Anmerkung:

* = Anionenaustauschkapazität für Dichromat bei pH=1

** = Kationenaustauschkapazität für Cäsium bei pH=4,0

Tabelle 2
(Fortsetzung)

Bezeichnung Kontrollnr.	Zusammen- setzung	Austauscher	Siebzahl (US-mesh)	pH- Stabilitäts- bereich	Kapazität (mVal/g)	Trocken- gewicht
Ultramarinblau N 2868	synthet. Natrium- Aluminium- silikat	Kationen	100-200	pH=13 bis pH=6	2,1*	99,4 %
Nontronit	eisenhaltiges Tonmineral	Kationen	30-50	pH=10 bis pH=2	0,1**	97,5 %

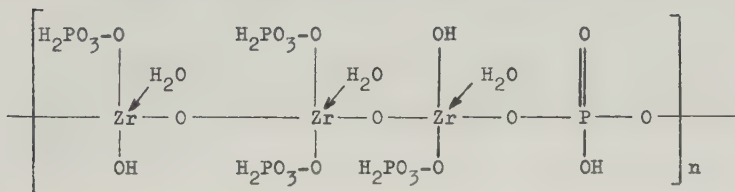
Asbest

Nr.B-1328, säuregewaschen, für Säulenpackungen und anstelle von Glaswolle verwendet

Anmerkungen: * = Kapazität für Silber bei pH=6
** = Kapazität für Kobalt nach (16)

- a) Die Austauscher HZO-1, ZP-1, ZM-1 und ZN-1, sowie der Asbest sind Produkte der Firma Bio-Rad Laboratories, Richmond, California (19). Bei einigen Austauschern fehlten nähere Angaben der Kontrollnummer und der Kapazität. Wenn nicht anders angegeben, wurde von den Zirkoniumoxihydraten der Austauscher HZO-1 (64) verwendet und kurz als HZO-1 bezeichnet.
- b) Das Ultramarinblau wurde freundlicherweise von den Vereinigten Ultramarinfabriken AG, Marienberg/Hessen mit einer Körnung von 200 μ zur Verfügung gestellt. Aus diesem Produkt wurde durch Abschlammern, Trocknen bei 25 Grad Celsius und anschließende Siebung das vorliegende Material gewonnen.
- c) Der Nontronit entstammt der Grube Ficht/Opf.
- d) Die Trockengewichte wurden nach 12-stündiger Trocknung bei 110°C erhalten.

Zirkoniumphosphat-Gel ZP-1 wird durch Fällung von Zirkonylnitratlösungen mit Phosphorsäure, Waschen des Niederschlages, Trocknen und anschließende Körnung erhalten (38). BAETSLE und PELSMAXERS geben für ein derartiges saures Zirkoniumphosphat mit einem Verhältnis $\text{PO}_4:\text{Zr} = 1,67$ folgende Struktur an (39):



Je nach der Herstellungsart der Zirkonphosphate werden ein- oder mehrstufige pH-Titrationskurven in der Literatur angegeben (39)(40). Bei einem pH-Wert größer als $\text{pH}=10$ sollen die Wasserstoffionen der Hydroxylgruppen am Austausch beteiligt sein (39), allerdings beginnt dann bereits die Auflösung.

1.2 Wassergehalt

Die Austauschkapazitäten der Oxidhydrate und der sauren Salze vom Typ des Zirkoniumphosphats ZP-1 stehen im engen Zusammenhang mit deren Wassergehalt und der Struktur (37)(41). Amorphes Material mit hohem Wassergehalt erreicht die höchsten Austauschkapazitäten. Beim Erhitzen geben Zirkoniumoxidhydrate und saure Zirkoniumphosphate Wasser ab und gehen bei etwa 800°C in kristallines Zirkonumdioxid ZrO_2 bzw. Zirkoniumdiphosphat ZrP_2O_7 über. Diese besitzen keine Ionenaustauschereigenschaften mehr. Thermoanalysen zeigen, daß man nicht scharf zwischen anhaftender Feuchte, Hydratwasser und konstitutiv gebundenem Wasser unterscheiden kann (42)(43). Die Kapazitäten anorganischer Austauschmaterialien werden in der Literatur meist auf 1 Gramm "lufttrockenes" Material bezogen. Diese Angabe berücksichtigt unterschiedliche Trocknungsgrade der verschiedenen Substanzen nicht genügend. In dieser Arbeit wurden

die Trockengewichte bei 110°C bestimmt. Die Mittelwerte verschiedener Bestimmungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Austauscher mit Gelstruktur zeigten erwartungsgemäß hohe Wasserverluste. Die Trockengewichte von Proben HZO-1 gleicher Charge wichen unabhängig von der Lagerung um nur $\pm 0,3\%$ vom Mittelwert ab. Zwischen verschiedenen Chargen ergaben sich Unterschiede bis zu 2 %.

In der vorliegenden Arbeit werden die auf die lufttrockene Einwaage bezogenen Kapazitäten angegeben. Ein Bezug auf das Trockengewicht erschien nicht sinnvoll, da keine einheitliche Regelung besteht und der Vergleich mit den in der Literatur meist auf die lufttrockene Einwaage bezogenen Kapazitäten erschwert würde.

1.3. pH-Titrationskurven

Zur ersten Orientierung wurden je 500 mg Austauscher mit 50 ml Wasser bzw. mit 50 ml 0,2n Natriumsulfatlösung geschüttelt und nach Gleichgewichtseinstellung die pH-Werte der Lösungen gemessen. Eine Erhöhung der pH-Werte bei Salzzusatz zeigt einen Austausch Anion/OH^- , eine Erniedrigung einen Austausch Kation/H^+ an. Keine Änderung wurde beim Nontronit festgestellt.

Austauscher	pH - Wert	
	H ₂ O	0,2n Na ₂ SO ₄
HZO-1(62)	4,0	6,9
ZP-1	2,9	2,4
ZM-1	3,7	3,3
ZT-1	3,9	3,5
Ultramarinblau	9,2	7,0
Nontronit	6,2	6,2

Die pH-Titrationskurven des Zirkoniumphosphats ZP-1 und des Zirkoniumoxidhydrats HZO-1(62) zeigen die Abbildungen 1 und 2. Daraus geht hervor, daß ZP-1 ein zweibasischer Kationen-austauscher ist.

Die pK-Werte entsprechen den beiden ersten der Phosphorsäure, wie eine Vergleichstitration zeigte ($pK_1 = 3,9$, $pK_2 = 8,8$). Die Titrationskurve für HZO-1 zeigt im interessierenden sauren Gebiet eine langsame Neigung über einen breiten pH-Bereich. Die Stufen bei $pH = 4,5$ und bei $pH = 3,2$ sind nicht ausgeprägt. Das deutet auf die Anwesenheit mehrerer verschiedenartiger, austauschfähiger Gruppen hin. AMMELETT fand eine einstufige Titrationskurve bei einer Titration im pH-Bereich von $pH = 12$ bis $pH = 2$ (44), verwendete jedoch für die einzelnen Meßpunkte größere Titrationsmittelzugaben.

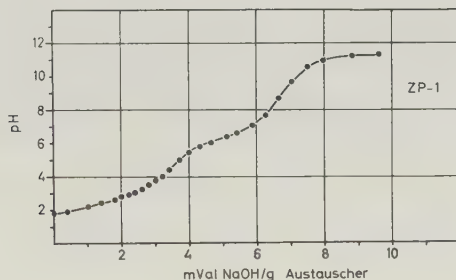


Abbildung 1

Titration von 500 mg ZP-1 mit 1n Natronlauge in Gegenwart von 50 ml Natriumchloridlösung

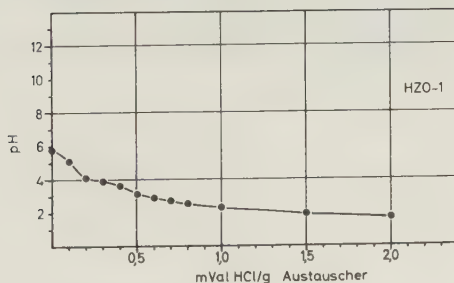


Abbildung 2

Titration von 500 mg HZO-1 mit 1n Salzsäure in Gegenwart von 50 ml Natriumchloridlösung

1.4 Ionenaustauschkapazitäten

Anorganische Ionenaustauscher sind nicht wie die normalen stark sauren oder stark basischen Harzaustauscher durch Angabe einer einzigen Austauschkapazität zu charakterisieren. Dieser Wert hängt zu stark von den äußeren Bedingungen, wie dem pH-Wert und den verschiedenen Ionen ab. Die in Tabelle 2 angeführten Austauschkapazitäten dienen daher nur der ersten Orientierung. Sie wurden den Katalogen der Herstellerfirmen und den auf den einzelnen Chargen verzeichneten Angaben entnommen. Sie gelten nur für die bezeichneten Ionen bei den angegebenen pH-Werten. Eigene Messungen für andere Ionen und andere Bedingungen folgen später.

1.5 Anwendungsbereiche

Für Zirkoniumphosphat ZP-1 wird die Kationenaustauschkapazität in stark sauren Lösungen wegen der abnehmenden Dissoziation der Phosphorsäuregruppen sinken. Im alkalischen Gebiet wird der Einsatz durch die Auflösung begrenzt.

Das Gleiche gilt für Zirkoniummolybdat und Zirkoniumwolframat. Ihre Anwendung ist auf ein noch kleineres pH-Gebiet beschränkt, da schon in stark sauren Lösungen Auflösung eintritt. Zirkoniumoxidhydratgel HZO-1 ist ein amphoterer Austauscher. Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration steigt seine Anionenaustauschkapazität wegen der vermehrten Bildung positiv geladener Austauschergruppen, während mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration die Anionenaustauschkapazität zugunsten der Kationenaustauschkapazität abnimmt.

Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 löst sich in stark sauren und in komplexbildenden Medien.

Die pK-Werte entsprechen den beiden ersten der Phosphorsäure, wie eine Vergleichstitration zeigte ($pK_1 = 3,9$, $pK_2 = 8,8$). Die Titrationskurve für HZO-1 zeigt im interessierenden sauren Gebiet eine langsame Neigung über einen breiten pH-Bereich. Die Stufen bei $pH = 4,5$ und bei $pH = 3,2$ sind nicht ausgeprägt. Das deutet auf die Anwesenheit mehrerer verschiedenartiger, austauschfähiger Gruppen hin. AMMELETT fand eine einstufige Titrationskurve bei einer Titration im pH-Bereich von $pH = 12$ bis $pH = 2$ (44), verwendete jedoch für die einzelnen Meßpunkte größere Titrationsmittelzugaben.

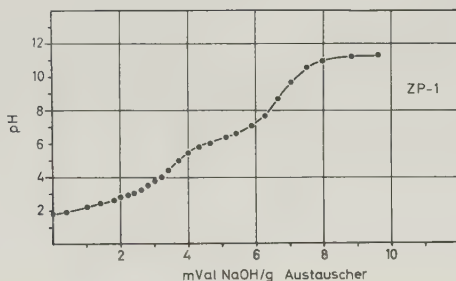


Abbildung 1

Titration von 500 mg ZP-1 mit 1n Natronlauge in Gegenwart von 50 ml Natriumchloridlösung

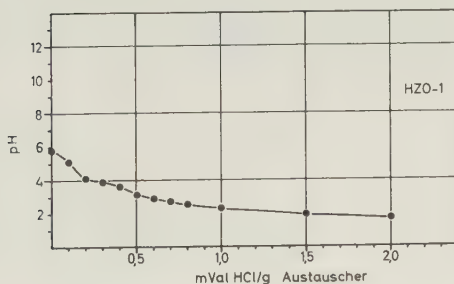


Abbildung 2

Titration von 500 mg HZO-1 mit 1n Salzsäure in Gegenwart von 50 ml Natriumchloridlösung

1.4 Ionenaustauschkapazitäten

Anorganische Ionenaustauscher sind nicht wie die normalen stark sauren oder stark basischen Harzaustauscher durch Angabe einer einzigen Austauschkapazität zu charakterisieren. Dieser Wert hängt zu stark von den äußeren Bedingungen, wie dem pH-Wert und den verschiedenen Ionen ab. Die in Tabelle 2 angeführten Austauschkapazitäten dienen daher nur der ersten Orientierung. Sie wurden den Katalogen der Herstellerfirmen und den auf den einzelnen Chargen verzeichneten Angaben entnommen. Sie gelten nur für die bezeichneten Ionen bei den angegebenen pH-Werten. Eigene Messungen für andere Ionen und andere Bedingungen folgen später.

1.5 Anwendungsbereiche

Für Zirkoniumphosphat ZP-1 wird die Kationenaustauschkapazität in stark sauren Lösungen wegen der abnehmenden Dissoziation der Phosphorsäuregruppen sinken. Im alkalischen Gebiet wird der Einsatz durch die Auflösung begrenzt.

Das Gleiche gilt für Zirkoniummolybdat und Zirkoniumwolframat. Ihre Anwendung ist auf ein noch kleineres pH-Gebiet beschränkt, da schon in stark sauren Lösungen Auflösung eintritt. Zirkoniumoxidhydratgel HZO-1 ist ein amphoterer Austauscher. Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration steigt seine Anionenaustauschkapazität wegen der vermehrten Bildung positiv geladener Austauschergruppen, während mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration die Anionenaustauschkapazität zugunsten der Kationenaustauschkapazität abnimmt.

Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 löst sich in stark sauren und in komplexbildenden Medien.

2. Bindung von Redox-Ionen an anorganische Ionenaustauscher

2.1 Vorversuche

Jeweils 200 mg Austauscher wurden in Reagenzgläsern mit je 5 ml von etwa 10%igen wässrigen Lösungen einfacher Salze der Redox-Ionen 1 Stunde lang behandelt. Um Fällung, Zersetzung oder Bildung von basischen Salzen zu verhindern, wurden die Lösungen in einigen Fällen mit verdünnten Säuren oder Basen angesetzt. Nach dem Abdekantieren und kurzem Auswaschen wurde die Aufnahme durch die deutliche Anfärbung oder mit einer qualitativen Nachweisreaktion festgestellt. Die Festigkeit der Bindung ließ sich durch wiederholtes Auswaschen und Elutionsversuche mit Natronlauge, verschiedenen Salzlösungen und Salz- bzw. Schwefelsäure untersuchen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Die Austauscher Zirkoniummolybdat ZM-1 und Zirkoniumwolframat ZT-1 gingen bei der Behandlung mit reduzierenden Ionen in die tiefblau gefärbte reduzierte Form über. Das gleiche wurde an Zirkoniummolybdat bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen im Reaktor festgestellt. Beim Auswaschen gehen nur zu Beginn geringe Mengen Molybdänblau bzw. Wolframblau in Lösung. Die Zirkoniumwolframatkörner gehen schon bei längerem Waschen wieder in die oxydierte farblose Form über, beim Zirkoniummolybdat wird das gleiche mit Oxydationsmittellösungen beobachtet. Nach mehreren aufeinanderfolgenden Reduktionen und Oxydationen wurde die Blaufärbung der reduzierten Formen etwas schwächer. Nach der eingangs gegebenen Definition handelt es sich bei diesen Austauschern also um anorganische Redoxite, welche die Redoxsysteme Molybdänblau/Molybdat bzw. Wolframblau/Wolframat enthalten.

Zur Herstellung von Redox-Ionenaustauschern scheinen folgende Ionen geeignet zu sein:

an Zirkoniumphosphat ZP-1

Hydrazinium, Hydroxylammonium, Zinn(II), Chrom(II) und Titan(III) als Reduktionsmittel und
Cer(IV) und Eisen(III) als Oxydationsmittel,

an Zirkoniumoxidhydrat $\text{H}_2\text{O}-1$

Sulfit, Thiosulfat, Dithionit, Phosphit, Oxalat,
Hexachlorostannat, als Reduktionsmittel und
Dichromat und Permanganat als Oxydationsmittel.

Tabelle 4 enthält die Normalpotentiale der später ver=
wendeten Redox-Ionen in Lösung.

Tabelle 3
Normalpotentiale der verwendeten
Redox-Ionen nach (45)(46)

Redoxpaar	E^0 [Volt]
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4 \text{OH}^- = 2 \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-1,12
$\text{PHO}_3^{2-} + 3 \text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-1,12
$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-0,93
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{OH}^- = 2 \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	-0,58
$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$	+0,08
$2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^-$	+1,33
$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^-$	+1,51
$2 \text{NH}_3\text{OH}^+ = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1,87
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,23
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0,77
$\text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	+1,87

(Die Normalpotentiale der Redoxpaare, in deren Reaktions=
gleichung Hydroxylionen auftreten, sind auf das Wasser=
stoffpaar in alkalischer Lösung der Aktivität 1 bezogen.
Das Potential dieses Paares gegen die Normalwasserstoff=
elektrode ist - 0,828 Volt)

Tabelle 4
Vorversuche zur Herstellung
anorganischer Redox-Ionenaustauscher

Ion	Anionenaustauscher	Kationenaustauscher		
	HZO-1	ZP-1	ZM-1	ZT-1
Sulfit	+			
Thiosulfat	+			
Dithionit (alkalisch)	+		blau	blau
Hypophosphit	(+)			
Phosphit	+			
Borant	(-)			
Hexachlorostannat	+			
Formiat	(+)			
Oxalat	++			
Hydrazinium		+	blau	dunkel- grau
Hydroxylammonium		+	blau	dunkel- grau
Zinn(II) (salzsauer)		+	blau	blau
Eisen(II) (schwefelsauer)		(+)	grau	braun
Chrom(II) (salzsauer)		+		
Titan(III) (salzsauer)		++		
Permanganat	(+)			
Peroxodisulfat	(+)			
Dichromat	++			
Eisen(III) (schwefelsauer)		++		
Chrom(III)		+		
Cer(IV) (schwefelsauer)		+	++	+

Anmerkung: ++ sehr gute Aufnahme, nicht auswaschbar
+ gute Aufnahme, kaum auswaschbar
(+) geringe Aufnahme, leicht auswaschbar oder
leichte Zersetzung am Austauscher
(-) deutliche Zersetzung
ZM-1, ZT-1 Färbung bei der Beladung

2.2 Zeitlicher Verlauf des Austausches

Allgemeines

Als Maß für die Austauschgeschwindigkeit wird die Halbwertszeit $t_{1/2}$ angegeben. In Analogie zu anderen Vorgängen versteht man darunter die Zeit, die zum Austausch der Hälfte der bis zum Gleichgewicht austauschbaren Ionen nötig ist. Die Geschwindigkeitskurven erhält man durch Auftragen des Umtauschquotienten in Abhängigkeit von der Zeit (47), wobei der Umtauschquotient (Austauschrate, Umsatzverhältnis) das Verhältnis von der zu einem Zeitpunkt t ausgetauschten Ionenmenge X_t zu der bis zum Gleichgewichtszustand insgesamt austauschbaren Ionenmenge X_∞ ist:

$$U = \frac{X_t}{X_\infty}$$

CONWAY, GREEN und REICHENBERG haben gezeigt (48), daß der Umtauschquotient von der Konzentration der Ionen in der Außenlösung und von der Art und Geschwindigkeit des Durchmischens abhängig ist, wenn die Kinetik des Austausches durch Filmdiffusion bestimmt wird. Er ist von beiden Faktoren unabhängig, wenn die Geldiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. In diesem Fall besteht jedoch eine Abhängigkeit von der Korngröße. Wird die Geschwindigkeit des Austausches durch eine chemische Reaktion, etwa die Dissoziation der Austauschergruppen, bestimmt, wäre schließlich auch die Größe der Austauscherkörner ohne Einfluß.

Kinetische Untersuchungen an Zirkoniumphosphat-Gelen von AMPHLETT (44) und an Thoriumoxidhydrat- und Zirkoniumphosphat-Gelen von NANCOLLAS und PATERSON (49) mit einigen einwertigen Kationen zeigten, daß ähnlich wie bei den Harzaustauschern in Lösungen unter $10^{-3}n$ die Filmdiffusion und in konzentrierteren Lösungen die Geldiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Versuchsbeschreibung

Es sollte der zeitliche Verlauf des Austausches der verwendeten Redox-Ionen an Zirkoniumphosphat ZP-1 in der (H^+)-Form bzw. an Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 in der (OH^- , Cl^-)-Form untersucht werden. Zum Vergleich wurden andere Ionen und die mineralischen Austauscher Ultramarinblau in der (Na^+)-Form und Nontronit in der natürlich vorkommenden oxydierten Form herangezogen.

Austauscher und Lösung der betreffenden Ionen wurden für bestimmte Zeiten in Kontakt gebracht. Für diese Zeiten wurde die Aufnahme des betreffenden Ions am Austauscher ermittelt. Der Austausch in mVal Ion/g Austauscher wurde gegen die Kontaktzeiten aufgetragen. Im einzelnen wurden jeweils 500 mg Austauscher mit 50 ml 0,1n oder 1n Lösung 1/2, 1, 2, 4, 8, 15, 30 Minuten oder länger geschüttelt. Nach den einzelnen Zeiten wurde die Lösung abdekantiert oder abfiltriert. Die vom Austauscher aufgenommene Ionenmenge wurde nach einer der im experimentellen Teil beschriebenen Methoden bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

ZP-1. Der Austausch der Alkaliionen Cäsium und Natrium in neutraler Lösung gegen die Wasserstoffionen des Zirkoniumphosphatgels ZP-1 (50-100 mesh) verläuft rasch. Die Geschwindigkeit des Austausches ist im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,01n bis 1n unabhängig von der Konzentration (Abb.3). Nach 2 bis 4 Minuten wird keine Erhöhung der Austauschrate mehr festgestellt (Tabelle 5). Die Halbwertszeit des Austauschvorganges beträgt 0,2 bis 0,3 Minuten. Aus der Unabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Cäsium- bzw. Natriumkonzentration kann geschlossen werden, daß die Kinetik im untersuchten Konzentrationsgebiet durch Geldiffusion bestimmt wird. Genau so schnell wie die Cäsium- und Natriumionen tauschen die reduzierenden Kationen Hydroxylammonium und Hydrazinium aus (Abb.4).

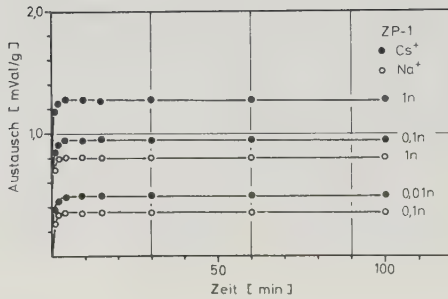


Abbildung 3

Ausgetauschte Menge Cäsium- bzw. Natriumionen in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Konzentrationen (500 mg ZP-1 in der (H^+)-Form, 50-100 mesh, 50 ml Lösung)

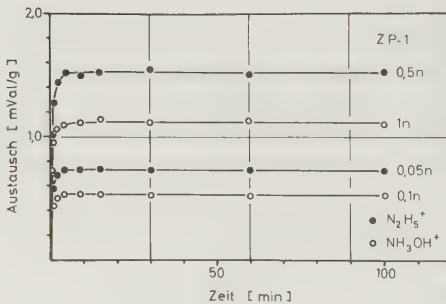


Abbildung 4

Ausgetauschte Menge Hydrazinium- bzw. Hydroxylammoniumionen in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Konzentrationen (500 mg ZP-1 in der (H^+)-Form, 50-100 mesh, 50 ml Lösung)

Sowohl in 0,1n als auch in 1n bzw. 0,05n und 0,5n schwach sauren Lösungen wird das Gleichgewicht praktisch nach 4 Minuten erreicht. Die Halbwertszeiten sind 0,2 bis 0,3 Minuten (Tabelle 5). Auch bei diesen Ionen wird die Kinetik in den untersuchten Konzentrationsgebieten offenbar durch die Gel=diffusion bestimmt. Die Austauschgeschwindigkeiten von Eisen(II) und Eisen(III) wurden in 1n schwefelsauren Lösungen bestimmt, um mit Sicherheit Effekte auszuschalten, die durch Hydrolyse der Eisenionen hervorgerufen werden könnten.

Während sich Eisen(II) sowohl in 0,1n als auch in 1n Lösungen wie die bisher untersuchten Ionen verhält, erfolgt der Austausch von Eisen(III) wesentlich langsamer (Abb.5). Einer anfänglich schnellen Aufnahme folgt ein langsamer Anstieg bis zu dem hohen Wert von 2,12 mVal Eisen(III) je Gramm Austauscher. Die Halbwertszeiten für den Austausch von Eisen(II) liegen für 0,1n und 1n Lösungen in 1n Schwefelsäure unter 0,3 Minuten. Für den Austausch des Eisen(III) liegt die Halbwertszeit für eine Konzentration von 0,1n bei 15 Minuten, für 1n Lösungen bei 60 Minuten (Tabelle 5). Unter Umständen folgt auf den Ionenaustausch ein Einbau in das Gerüst des Zirkoniumphosphats.

Die gleichen Verhältnisse wie beim Austausch von Eisen(II/III) liegen bei Cer(III) und Cer(IV) vor (Abb.6). Während die Halbwertszeit für den Austausch der Cer(III)-Ionen aus 1n schwefelsaurer Lösung und einer Cerkonzentration von 0,1n kürzer als 0,3 Minuten ist, beträgt die Halbwertszeit für den Austausch aus einer 0,1n Cer(IV)-Lösung etwa 40 Minuten. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der unter diesen Bedingungen gemessenen Austauschkapazitäten des Zirkoniumphosphats für Eisen(II) und Cer(III) einerseits, sowie für Eisen(III) und Cer(IV) andererseits (Tabelle 5). In den hohen Werten für die Ionen Eisen(III) und Cer(IV) ist ein irreversibler Anteil enthalten, wenn diese Ionen in das Austauschgerüst eingebaut worden sind.

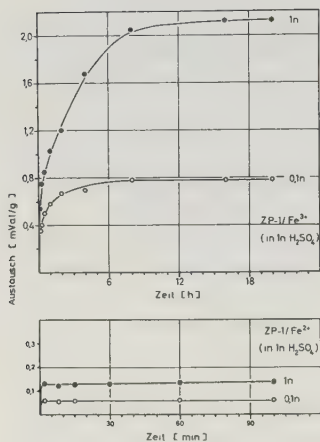


Abbildung 5

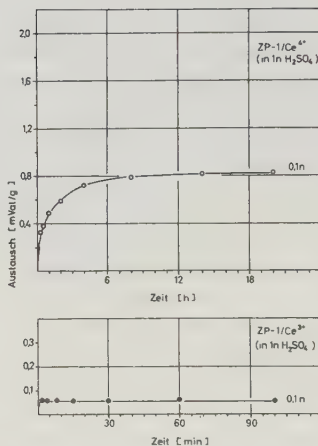


Abbildung 6

Abbildung 5 und 6.

Ausgetauschte Menge Eisen(II)-, Eisen(III)-, Cer(III)- und Cer(IV)-Ionen in Abhängigkeit von der Zeit
(500 mg ZP-1 in der (H⁺)-Form, 50-100 mesh, 50 ml Lösung)

Die Beschreibung des zeitlichen Verlaufes der Austauschvorgänge ist unter gewissen Grenzbedingungen möglich. BOYD und Mitarbeiter erhielten Exponentialfunktionen sowohl für den Fall, daß nur die Filmdiffusion die Kinetik des Austausches bestimmt, als auch für den Fall der Gelkinetik (50). Auf Grund einer Näherung konnten sie bei Gelfdiffusion für kleine Werte des Umtausch=quotienten U die folgende Zeitfunktion angeben:

$$U = \frac{X_t}{X_\infty} = \frac{6}{\pi^{1/2}} \cdot \sqrt{Bt} = 1,08 \cdot \sqrt{Bt}$$

($B = \frac{\pi D^2}{r^2}$, D^2 = Diffusionskonstante der Ionen im Austausch, r = Radius des Austauscherkorns)

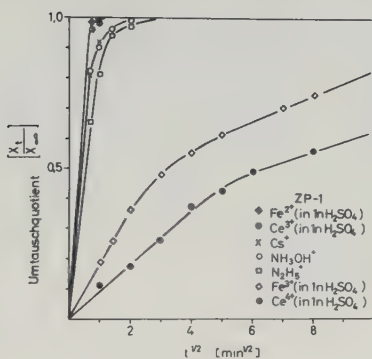


Abbildung 7

Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Austausches verschiedener Kationen in 0,1n Lösungen an Zirkoniumphosphat ZP-1 in der (H^+)-Form.

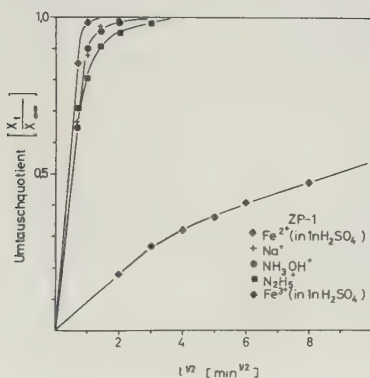


Abbildung 8

Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Austausches verschiedener Kationen in 1n Lösungen an Zirkoniumphosphat ZP-1 in der (H^+)-Form.

Trägt man den Umtauschquotienten $U = \frac{X_t}{X_\infty}$ gegen $t^{1/2}$ auf, so erhält man für kleine Werte von U Geraden, deren Steigungen zur Schätzung der relativen Austauschgeschwindigkeiten und bei gegebenem Kornradius zur Schätzung der relativen Diffusionskoeffizienten geeignet sind. Für eine zusammenfassende Darstellung der eigenen Ergebnisse wurde diese Art der Auftragung gewählt (Abbildungen 7 und 8). Die für den Austausch von Eisen(III) und Cer(IV) erhaltenen Werte wurden zum Vergleich in die selben Abbildungen aufgenommen, obwohl die Kinetik in diesen Fällen nicht oder nur zum Teil durch innere Diffusion bestimmt wird. Für den Austausch dieser Ionen ist in der vorliegenden Art der Darstellung der starke Anstieg zu Beginn des Austausches und die langsamere Aufnahme nach etwa zwanzig Minuten deutlich zu erkennen.

HZO-1. Der Zirkoniumoxidhydrataustauscher, der in der (OH^-) , (Cl^-) -Form vorliegt, zeigt in Wasser schwach saure Reaktion. Diese wird durch den Austausch der Chloridionen gegen die Hydroxylionen des Wassers hervorgerufen. Die Überführung in die reine (OH^-) -Form gelingt nur durch wiederholtes Waschen mit sehr großen Mengen Wasser (44). Der Austausch der Anionen Bromid, Jodid und Permanganat in neutraler und schwach saurer Lösung verläuft rasch (Abbildungen 9 bis 11). Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ist der Austausch in 1n Lösungen schneller als bei Konzentrationen von 0,1n. Die Halbwertszeiten sind 0,5 bzw. 1 Minute und das Gleichgewicht wird praktisch schon nach etwa 10 Minuten erreicht (Tabelle 5). Während für den Austausch in 1n neutralen Lösungen von Sulfat und Thiosulfat ebenfalls Halbwertszeiten von 0,5 Minuten gefunden werden, ist erst nach 20 Minuten eine weitere Erhöhung der Austauschrate nicht mehr feststellbar (Abbildungen 12 und 13). Die Geschwindigkeiten des Austausches in 0,1n Lösungen sind wieder langsamer.

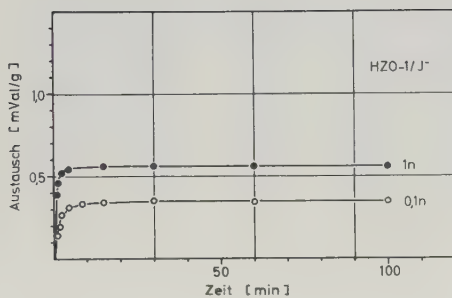


Abb.9

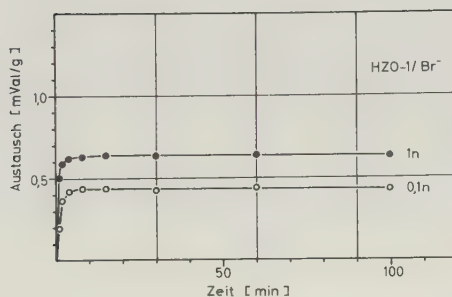


Abb.10

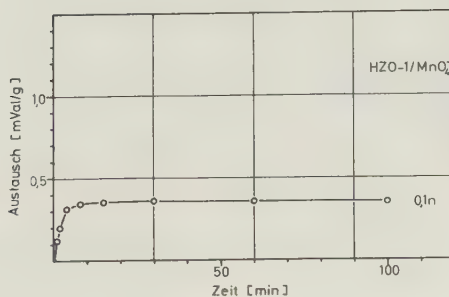


Abb.11

Abbildung 9, 10 und 11.

Ausgetauschte Menge Jodid-, Bromid- und Permanganationen in Abhängigkeit von der Zeit (500 mg HZO-1 in der (OH^-, Cl^-) -Form, 50-100 mesh, 50 ml Lösung)

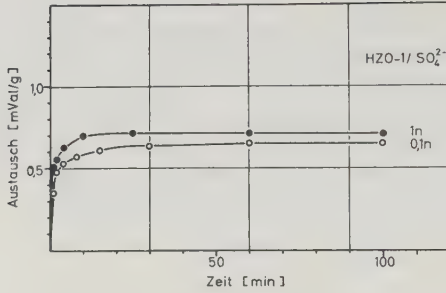


Abb. 12

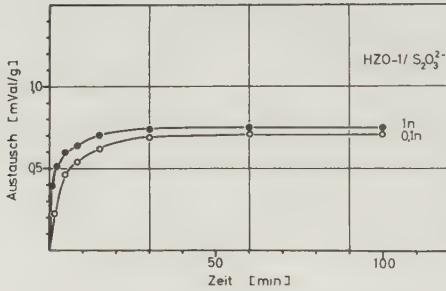


Abb. 13

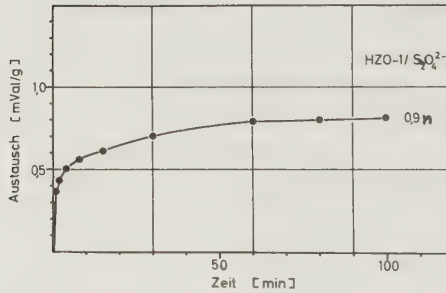


Abb. 14

Abbildungen 12, 13 und 14.

Ausgetauschte Menge Sulfat-, Thiosulfat- und Dithionitionen in Abhängigkeit von der Zeit (500 mg HZO-1 in der OH^- , Cl^-)-Form, 50-100 mesh, 50 ml Lösung)

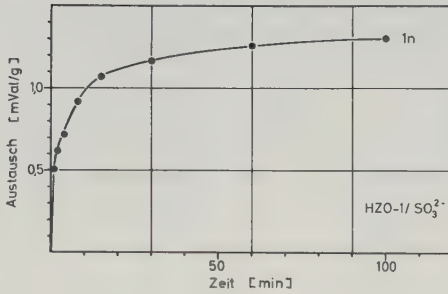


Abb. 15

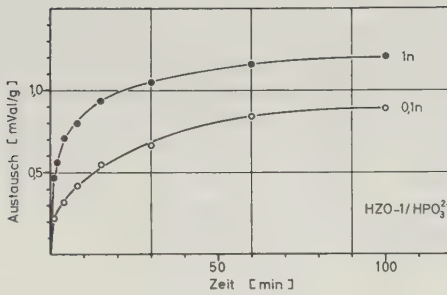


Abb. 16

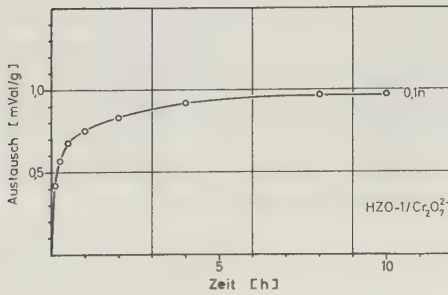


Abb. 17

Abbildungen 15, 16 und 17.

Ausgetauschte Menge Sulfit-, Phosphit- und Dichromationen in Abhängigkeit von der Zeit (500 mg HZO-1 in der $(\text{OH}^-, \text{Cl}^-)$ -Form, 50-100 mesh, 50 ml Lösung)

Unter den Versuchsbedingungen hat **HZO-1** für Sulfat und Thiosulfat höhere Austauschkapazitäten als für die oben genannten Anionen. Der Einfluß der Konzentration der eingesetzten Lösung auf die Kapazität ist wesentlich geringer.

Der Austausch in einer 0,9 normalen mit Natronlauge neutralisierten Dithionitlösung erfolgt ähnlich schnell wie bei Thiosulfat. Jedoch folgt einem anfänglich schnellen Austausch eine langsame Aufnahme weiterer Dithionitionen (Abbildung 14).

Sulfit und Phosphit tauschen langsamer aus als die bisher beschriebenen Anionen (Abbildungen 15 und 16). In 1n Lösungen werden Halbwertszeiten von 2,5 Minuten gemessen. Erst nach 2 Stunden wurde keine Erhöhung der Austauschrate mehr beobachtet. Der zeitliche Verlauf des Austausches von Oxalat ist ähnlich (Tabelle 5). Von allen untersuchten Anionen tauscht Dichromat in schwach saurer Lösung und einer Konzentration von 0,1n am langsamsten aus (Abbildung 17). Während die Hälfte der insgesamt austauschbaren Dichromationen schon nach 9 Minuten ausgetauscht ist, ist erst nach 8 Stunden keine weitere Aufnahme mehr zu beobachten.

Für eine zusammenfassende graphische Darstellung der Ergebnisse wurde wieder die Auftragung des Umtauschquotienten gegen $t^{1/2}$ gewählt (Abbildungen 18 und 19). Für kleine Werte des Umtauschquotienten wurden Geraden erhalten, aus deren Steigungen man die relativen Austauschgeschwindigkeiten abschätzen kann. Daraus geht hervor, daß der Austausch unter den Versuchsbedingungen in 1n Lösungen doppelt so schnell als in 0,1n Lösungen verlaufen kann. Am schnellsten tauschten Bromid, Jodid, Permanganat und Sulfat aus. Thiosulfat nimmt eine Mittelstellung ein, während die restlichen Anionen eine dritte, wesentlich langsamere Gruppe bilden.

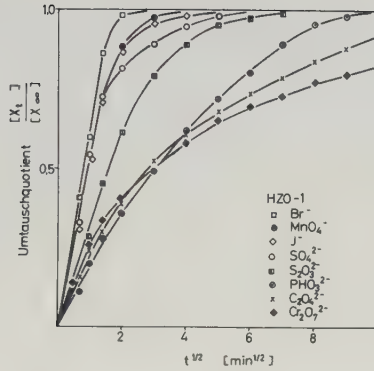


Abbildung 18

Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Austausches verschiedener Anionen in 0,1n Lösungen an Zirkonium=oxidhydrat HZO-1 in der (OH^-, Cl^-) -Form

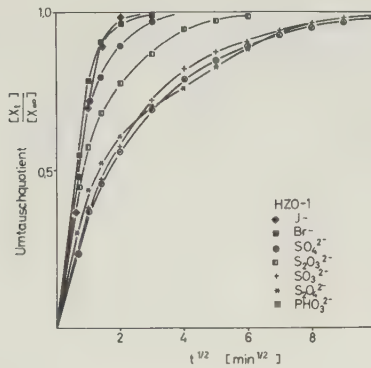


Abbildung 19

Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Austausches verschiedener Anionen in 1n Lösungen an Zirkonium=oxidhydrat HZO-1 in der (OH^-, Cl^-) -Form

Ultramarinblau und Nontronit. Im Gegensatz zu den Austauschern ZP-1 und HZO-1 mit Gelstruktur haben diese Minerale ausgeprägte Kristallstruktur. Während Nontronit Schichtstruktur besitzt, handelt es sich beim Ultramarin um ein Gerüstsilikat. Beiden gemeinsam ist die geringe Quellungsfähigkeit. Die eigenen Messungen (Abbildungen 20 und 21) sollten nur dem Vergleich gegenüber den Gelaus- tauschern dienen. Über die Kinetik des Ionenaustausches an Mineralen, besonders an Zeolithen liegen mehrere Arbeiten vor, z.B. (51)(52). Die Austauschgeschwindigkeit von Eisen(III)-Ionen an Nontronit ist relativ hoch (Abbildung 20). Die Halbwertszeit beträgt nur 0,6 Minuten. Das Gleichgewicht wird jedoch praktisch erst nach 1 Stunde erreicht. Das könnte bedeuten, daß nach einem schnellen Austauschvorgang Eisenionen in das Gerüst eingebaut, bzw. Gerüstbestandteile ausgetauscht werden. Da eine weitere Aufnahme von Eisen auch nach längerer Zeit nicht festzustellen ist, dürften die Gerüstveränderungen jedoch geringfügig sein.

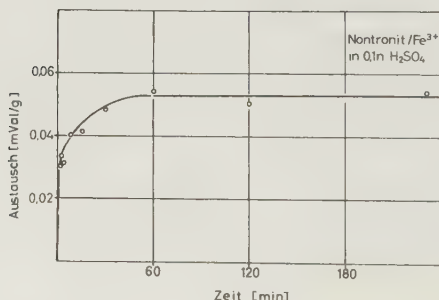


Abbildung 20.

An Nontronit ausgetauschte Menge Eisen(III)-Ionen in Abhängigkeit von der Zeit (500 mg Nontronit, 0,14-0,5 mm, 50 ml 0,1n Eisen(III)-sulfat in 0,1n Schwefelsäure)

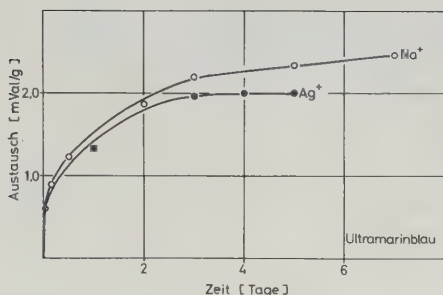


Abbildung 21.

An Ultramarinblau ausgetauschte Menge Natrium- und Silberionen in Abhängigkeit von der Zeit (500 mg Ultramarinblau, 0,1–0,2 mm, 50 ml 0,1n Lösung)

Beim Ultramarin wurde erstens der zeitliche Verlauf des Austausches von Silberionen gegen die Natriumionen des Austauschers und zweitens der zeitliche Verlauf des Natrium/Natrium-Austausches mit radioaktiv markierten Lösungen bestimmt. Während die Austauschrate zunächst für den Silber/Natrium- und den Natrium-22/Natrium-Austausch gleich ist, wird das Gleichgewicht für den Silber/Natrium-Austausch praktisch schon nach 4 Tagen erreicht. Erst nach etwa 12 Tagen konnte keine weitere Zunahme des Austauschgrades für den Natrium-22/Natrium-Austausch beobachtet werden. Die Halbwertszeiten sind in beiden Fällen etwa 24 Stunden. Die unter den Versuchsbedingungen gemessene Kapazität von 2,0 mVal/g für Silber und der Austausch von 2,8 mVal/g für Natrium sind relativ hoch und entsprechen den Werten, die mit Austauscherharzen erhalten werden.

Tabelle 5

Zeitlicher Verlauf des Austausches

Ion	Konzentration	pH	Halbwertszeit min	Gleichgewicht praktisch erreicht nach min	Austausch mVal/g
<u>Zirkoniumphosphat ZP-1, (H⁺)-Form, 50-100 mesh</u>					
Natrium	0,1n 1,0n	6,2 6,3	0,3 ± 0,1 0,3 ± 0,1	3 3	0,36 0,81
Cäsium	0,1n 1,0n	6,2 6,2	0,2 ± 0,1 0,2 ± 0,1	4 4	0,95 1,28
Hydrazinium	0,05n 0,5n	4,6 3,9	0,3 ± 0,1 0,2 ± 0,1	4 4	0,72 1,55
Hydroxylammonium	0,1n 1,0n	3,5 2,8	0,3 ± 0,1 0,2 ± 0,1	5 5	0,50 1,08
Eisen(II) (1n schwefelsauer)	0,1n 1,0n		unter 0,3 " 0,3	2 2	0,058 0,13
Cer(III) (1n schwefelsauer)	0,1n		unter 0,3	2	0,056
Eisen(III) (1n schwefelsauer)	0,1n 1,0n		15 ± 3 60 ± 5	etwa 400 " 600	0,78 2,12
Cer(IV) (1n schwefelsauer)	0,1n		40 ± 5	etwa 1500	0,87
<u>Nontronit, natürliche oxydierte Form, 30-50 mesh</u>					
Eisen(III) (0,1n schwefelsauer)	0,1n		0,6 ± 0,2	etwa 60	0,055
<u>Ultramarinblau, (Na⁺)-Form, 100-200 mesh</u>					
Natrium	0,1n 1,0n	6,2 6,2	1,2 Tage 0,8 "	etwa 10 Tage " 10 "	2,8 3,6
Silber	0,1n	6,3	1 Tag	etwa 3,5 Tage	2,0

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Ion	Konzentration	pH	Halbwertszeit min	Gleichgewicht praktisch erreicht nach min	Austausch mVal/g
Zirkoniumoxidhydrat HZO-1, (OH ⁻ , Cl ⁻)-Form, 50-100 mesh					
Bromid	0,1n 1,0n	6,2 6,2	1,0 ± 0,1 0,5 ± 0,1	10 8	0,43 0,63
Jodid	0,1n 1,0n	6,2 6,2	1,1 ± 0,1 0,6 ± 0,1	12 8	0,35 0,56
Permanganat	0,1n	6,2	1,0 ± 0,1	12	0,36
Sulfat	0,1n 1,0n	6,2 6,2	1,0 ± 0,1 0,5 ± 0,1	etwa 30 " 15	0,65 0,71
Thiosulfat	0,1n 1,0n	6,3 7,3	2,5 ± 0,2 0,5 ± 0,1	etwa 35 " 25	0,71 0,75
Dithionit (mit NaOH neutralisiert)	0,9n	7,5	1,5 ± 0,2	" 70	0,81
Phosphit	0,1n 1,0n	7,1 8,0	10 ± 1 2,5 ± 0,2	etwa 120 " 90	0,90 1,21
Sulfit	1,0n	9,4	2,5 ± 0,2	etwa 120	1,32
Oxalat	0,1n 1,0n	6,8 7,2	10 ± 1 3,0 ± 0,2	etwa 180 " 120	1,0 1,4
Dichromat	0,1n	3,2	9 ± 1	etwa 500	0,97

2.3 Konzentrationsabhängigkeit

Allgemeines

Aus den vorangegangenen Versuchen ging hervor, daß die nach der Gleichgewichtseinstellung erreichte Aufnahme von Ionen durch Zirkoniumphosphat ZP-1 und Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 sehr stark von der Konzentration der eingesetzten Lösung und der Art der aufgenommenen Ionen abhängt. Daher war es notwendig, diese Abhängigkeit in einem größeren Konzentrationsbereich zu untersuchen. Als Kapazität des Austauschers wurde die unter den Versuchsbedingungen im Gleichgewichtszustand insgesamt aufgenommene Ionenmenge in mVal Ion/g Austauscher bezeichnet und diese Werte gegen die Konzentration der Ausgangslösung aufgetragen.

Zur Beschreibung der Gleichgewichte wurde der Verteilungskoeffizient D gegen die Gleichgewichtskonzentration der Lösung aufgetragen:

$$D = \frac{A_{\text{feste Phase}}}{A_{\text{flüss. Phase}}} \frac{[\text{mVal/g}]}{[\text{mVal/ml}]}$$

Da die Konzentration der Ionen in der Ausgangslösung bekannt war und die nach der Gleichgewichtseinstellung vom Austauscher aufgenommene Ionenmenge bestimmt wurde, konnte der Verteilungskoeffizient wie folgt berechnet werden:

$$D = \frac{A_{\infty, \text{fest}}}{A_{0, \text{flüss.}} - A_{\infty, \text{fest}}}$$

$A_{\infty, \text{fest}}$ = Konzentration des Ions in der festen Phase nach Einstellung des Gleichgewichtes

$A_{0, \text{flüss.}}$ = Konzentration des Ions in der Ausgangslösung

Eine Angabe darüber, welche Ionen vom Austauscher bevorzugt aufgenommen werden, macht der Selektivitätskoeffizient K_s :

$$K_s = \frac{D_a}{D_b}$$

Er ist das Verhältnis zweier Verteilungskoeffizienten D_a und D_b .

Versuchsbeschreibung

Eingesetzt wurden das in der $(\text{OH}^-, \text{Cl}^-)$ -Form vorliegende Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 und das in der (H^+) -Form vorliegende Zirkoniumphosphat ZP-1.

Jeweils 500 mg Austauscher und je 50 ml von wässrigen Salzlösungen, welche die Ionen in unterschiedlicher Konzentration enthielten, wurden bis zur praktischen Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wurden Austauscher und Lösung getrennt und die vom Austauscher aufgenommene Ionenmenge nach einer der im experimentellen Teil beschriebenen Methoden bestimmt. Die eingesetzten Lösungen waren neutral, in einigen Fällen schwach sauer (Dichromat, Hydrazinium, Hydroxylammonium), schwach alkalisch (Sulfit) oder in schwefelsauer (Eisen(II), Eisen(III), Cer(III) und Cer(IV)). Die Dithionitlösungen waren mit Natronlauge auf pH=7 bis pH=8 eingestellt worden. Die unter diesen Bedingungen ermittelten Kapazitäten in mVal/g Austauscher wurden gegen die eingesetzten Konzentrationen aufgetragen und die Verteilungskoeffizienten berechnet.

Ergebnisse

Zirkoniumoxidhydrat HZO-1

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 22 zusammengefaßt. Es sind deutlich drei Gruppen zu unterscheiden.

Die erste Gruppe umfaßt die Ionen Permanganat, Jodid und Bromid. Für diese Ionen besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit der Kapazität des Austauschers von der Konzentration der Lösung. Bei größeren Konzentrationen als 1n werden unter den Versuchsbedingungen Sättigungswerte von 0,5 bis 0,6 mVal Ion/g Austauscher erhalten.

Eine zweite Gruppe bilden die Redox-Ionen Thiosulfat und Dithionit zusammen mit Sulfat. Es besteht nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit. Die unter den Versuchsbedingungen erreichten Kapazitäten liegen bei 0,7 bis 0,8 mVal/g.

Die dritte Gruppe wird von den Ionen Sulfit, Phosphit und Oxalat gebildet. Die Konzentrationsabhängigkeit der Kapazität ist sehr stark.

Es werden selbst in 2n Lösungen keine Sättigungswerte erhalten. Die erreichten Kapazitäten von 1,5 mVal/g sind relativ hoch.

Eine Ausnahmestellung nimmt Dichromat ein, das sich nur in Lösungen bis zu 0,1n wie die dritte Gruppe verhält. Aus einer konzentrierten Kaliumdichromatlösung können 2,5 mVal je Gramm HZO-1 aufgenommen werden.

Die Verteilungskoeffizienten sind in Abbildung 23 gegen die Gleichgewichtskonzentrationen aufgetragen. Daraus geht erstens hervor, daß im untersuchten Konzentrationsgebiet von 10^{-3} n bis 2,5n aus verdünnten Lösungen relativ mehr Ionen aufgenommen werden als aus konzentrierten. Während die Verteilungskoeffizienten unter den Versuchsbedingungen in 1n Lösungen bei etwa 1 ml/g liegen, werden in verdünnten Lösungen Werte zwischen etwa 50 und 1000 ml/g erreicht. Zweitens ist eine deutliche Bevorzugung der mehrwertigen gegenüber den einwertigen Ionen erkennbar.

Aufnahme von Kationen:

Natrium. Als amphoterer Austauscher kann Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 sowohl Anionen als auch Kationen aufnehmen. Die Anionenaustauschversuche wurden in neutralem Medium, in einzelnen Fällen in schwach sauren oder schwach alkalischen Lösungen durchgeführt. Eingesetzt wurden meist die Natriumsalze. Daher wurde die Aufnahme von Natriumionen an HZO-1 in neutraler Lösung untersucht. Die Mittelwerte von Versuchen mit radioaktiv markierten Lösungen von Natriumchlorid, -nitrat und -sulfat enthält Abbildung 25. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen eingesetzter Natriumionenkonzentration und der Kapazität von HZO-1 für Natriumionen. Für eine 1n Lösung wird eine Kapazität von 0,04 mVal/ Na^+ /g Austauscher erreicht. Da für den Austausch von Sulfat aus neutraler Lösung eine Kapazität von 0,71 mVal SO_4^{2-} /g gefunden wurde (Abbildung 22), bedeutet das, daß etwa 0,67 mVal Sulfat durch Anionenaustausch und 0,04 mVal als Natriumsulfat aufgenommen werden. Ähnlich dürften die Verhältnisse bei den anderen Anionen liegen.

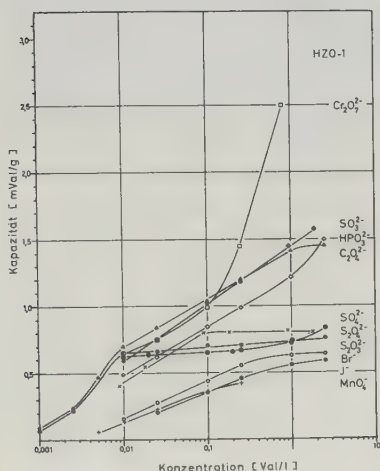


Abbildung 22

Kapazität von HZO-1 für verschiedene Anionen in Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Lösungen (500mg HZO-1, 50-100 mesh, 50ml Lösung)

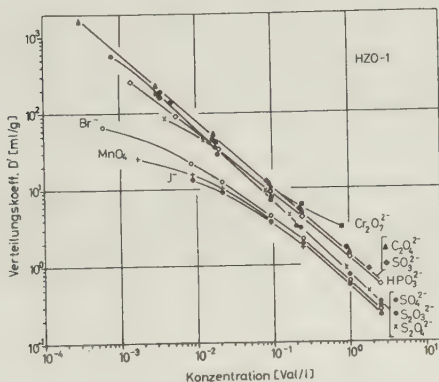


Abbildung 23

Verteilungskoeffizienten verschiedener Anionen an HZO-1 in Abhängigkeit von der Konzentration der Gleichgewichtslösungen

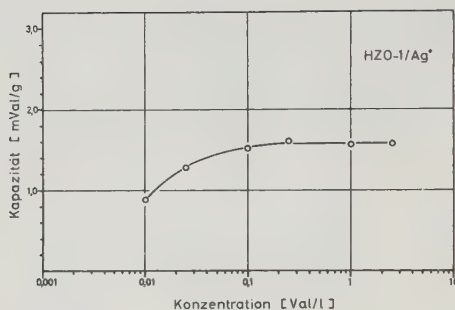


Abbildung 24

Kapazität von HZO-1 für Silberionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Silbernitratlösungen (500mg HZO-1, 50-100 mesh, 50ml Lösung)

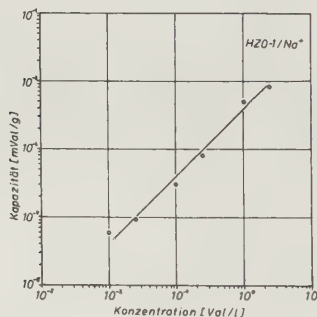


Abbildung 25

Kapazität von HZO-1 für Natriumionen in Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Natriumsalzlösungen (500mg HZO-1, 50-100 mesh, 50ml Lösung)

Silber. Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 erreicht in schwach saurer Lösung (pH=5) eine hohe Kapazität von 1,6 mVal Ag⁺/g (Abb.24). Im Gegensatz zu den Natriumionen werden die Silberionen durch Fällung von Silberchlorid an dem in der (OH⁻, Cl⁻)-Form vorliegenden HZO-1 mechanisch festgehalten. In saurer Lösung ist das vorliegende HZO-1 also selektiv für Silberionen und könnte zu Trennungen durch Fällungschromatographie (53) verwendet werden.

Zirkoniumphosphat ZP-1

Neben den Redox-Ionen Hydrazinium und Hydroxylammonium in schwach sauren Lösungen (pH=3 bis pH=5) wurden Natrium und Cäsium in neutralen und Eisen(II), Eisen(III), Cer(III) und Cer(IV) in 1n schwefelsauren Lösungen untersucht. Die Ergebnisse enthält Abbildung 26. Auffallend ist die sehr starke Abhängigkeit der Kapazität des Zirkoniumphosphats von der Konzentration der eingesetzten Lösungen. Daher wurde der doppelt logarithmische Maßstab zur Darstellung der Ergebnisse gewählt. In 1n Lösungen werden Kapazitäten von etwa 0,7 mVal/g bis zu 2 mVal/g erreicht. (Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurden für Hydrazinium die durch oxydimetrische Titration erhaltenen Redoxkapazitäten eingetragen. Die Austauschkapazitäten betragen 1/4 der eingetragenen Werte). Sättigungswerte werden in keinem Fall erreicht.

Die niedrigen Kapazitäten für Eisen(II) und Cer(III) sind durch die Konkurrenz der Wasserstoffionen in 1n schwefelsaurer Lösung zu erklären. Unter den gleichen Verhältnissen ist die Aufnahme von Eisen(III) und Cer(IV) wesentlich größer und deutet auf Fällung oder Komplexbildung mit dem Gerüstphosphat hin.

Die Verteilungskoeffizienten sind in Abbildung 27 gegen die Gleichgewichtskonzentrationen der Lösungen aufgetragen. Im untersuchten Konzentrationsgebiet werden relativ mehr Ionen aus verdünnter als aus konzentrierter Lösung aufgenommen. In den schwefelsauren Lösungen wird bei Metallionenkonzentrationen unter 10⁻³n die Konkurrenz der Wasserstoffionen der Lösung deutlich. Bei den neutralen Cäsiumlösungen wird der Einfluß erst bei einer Cs⁺-Konzentration von 10⁻⁴n in einem Abfall der Werte für den Verteilungskoeffizienten deutlich. Das gleiche trifft für Natrium zu. Das bedeutet, daß unter den gleichen Versuchsbedingungen optimale Konzentrationsbereiche existieren.

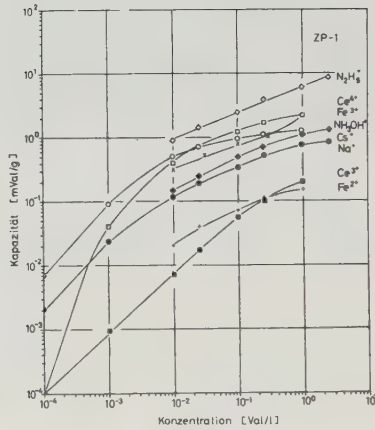


Abbildung 26

Kapazität von ZP-1 für verschiedene Kationen in Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Lösungen.
(500 mg HZO-1, 50-100 mesh, 50 ml Lösung)

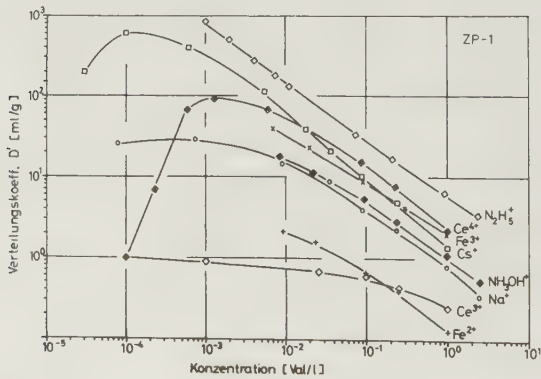


Abbildung 27

Verteilungskoeffizienten verschiedener Kationen an ZP-1 in Abhängigkeit von der Konzentration der Gleichgewichtslösungen.

2.4 pH-Abhängigkeit

Allgemeines

Neben den gelösten Gegenionen werden einem Austauscher auch Lösungsmittelleigene Gegenionen, wie Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen, angeboten, die um die verfügbaren Austauscherplätze konkurrieren. Zirkoniumphosphat ZP-1 ist schwach sauer, Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 ein amphoterer Austauscher. Es ist also ein besonders großer Einfluß des pH-Wertes der eingesetzten Lösung auf die Kapazität des Austauschers für die verwendeten Ionen zu erwarten, wie bereits in Kapitel 2.1.5 näher erläutert wurde.

Versuchsbeschreibung

Jeweils 500 mg Austauscher und 50 ml Salzlösung der verschiedenen Ionen mit unterschiedlichen pH-Werten wurden bis zur praktischen Gleichgewichtseinstellung geschüttelt und danach Austauscher und Lösung voneinander getrennt. Die Menge der vom Austauscher aufgenommenen Ionen wurde nach einer der im experimentellen Teil angeführten Methoden ermittelt und gegen die pH-Werte der eingesetzten Lösungen aufgetragen. Angesäuert wurden die Lösungen mit Salzsäure, in Einzelfällen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. Alkalisch wurden die Lösungen mit Ammoniak oder Natronlauge gemacht. Für die Versuche schieden solche Ionen aus, die sich in sauren bzw. alkalischen Lösungen zersetzen oder ausgefällt werden.

Ergebnisse

Zirkoniumoxidhydrat HZO-1

Die für Permanganat und Dichromat/Chromat erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 28 und 29 aufgetragen. Ab $\text{pH} = 10$ sinkt die Anionenaustauschkapazität von HZO-1 schnell auf Werte unter 0,01 mVal/g. Für Permanganat hat HZO-1 in dem relativ breiten pH-Bereich von $\text{pH}=3$ bis $\text{pH}=9$ eine konstante Kapazität von etwa 0,35 mVal/g. Bei pH-Werten, die kleiner als $\text{pH}=3$ sind, macht sich die Konkurrenz der durch das Ansäuern in die Lösungen gelangten Chlorid- und Sulfationen unterschiedlich bemerkbar. Die Kapazität für Chromat/Dichromat steigt von $\text{pH}=11$ bis $\text{pH}=1$ ständig an und erreicht dort einen Wert von 1,47 mVal/g. In noch stärker sauren Lösungen konkurrieren die Nitrationen mit den Dichromationen, da mit Salpetersäure angesäuert wurde.

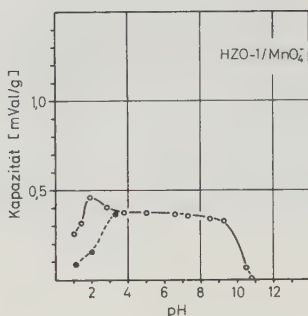


Abbildung 28

Kapazität von HZO-1 für Permanganationen in Abhängigkeit vom pH-Wert der eingesetzten Lösung (500 mg HZO-1, 50-100 mesh, 50 ml 0.1 n Lösung, $\circ-\circ-\circ$ mit HCl angesäuert, $\bullet-\bullet-\bullet$ mit H_2SO_4 angesäuert)

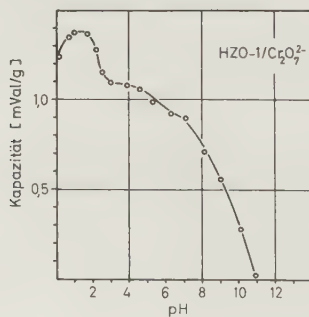


Abbildung 29

Kapazität von HZO-1 für Dichromat-/Chromationen in Abhängigkeit vom pH-Wert der eingesetzten Lösung (500mg HZO-1, 50-100 mesh, 50 ml 0,1 n Lösung)

Zirkoniumphosphat ZP-1

Die Ergebnisse der Messungen mit Cäsium-, Hydroxylammonium- und Hydraziniumionen enthalten die Abbildungen 30 bis 32. Nur die für Cäsium erhaltenen Kapazitäten zeigen den erwarteten Gang, während sich Hydroxylammonium bzw. Hydrazinium entsprechend ihren speziellen Eigenschaften anders verhalten.

Im Bereich von $\text{pH}=3$ bis $\text{pH}=11$ ist die Kapazität von ZP-1 für Cäsium unter den Versuchsbedingungen in 0,1n Lösungen mit etwa 1mVal/g relativ konstant. Bei pH-Werten unterhalb $\text{pH}=2$ macht sich die abnehmende Dissoziation der Phosphatgruppen bemerkbar. Bei pH-Werten über $\text{pH}=11$ werden neue Austauschplätze freigemacht (Kapitel 2.1.3), was im Anstieg der Kapazität zum Ausdruck kommt. (Abbildung 30)

Einen untereinander prinzipiell ähnlichen Verlauf zeigen die für Hydroxylammonium und Hydrazinium erhaltenen Kapazitätswerte. (Abbildungen 31 und 32) In beiden Fällen wird ein Maximum erreicht, welches bei Hydroxylammonium bei $\text{pH}=5,5$ und bei Hydrazinium bei $\text{pH}=7,5$ liegt. Der starke Abfall der Werte bei höheren pH-Werten kann erstens dadurch erklärt werden, daß wesentlich geringere Hydroxylammonium- bzw. Hydraziniumkonzentrationen vorliegen. Zweitens beginnt sich die zunehmende Konkurrenz der Ammoniumionen bemerkbar zu machen, da mit Ammoniak alkalisch gemacht wurde.

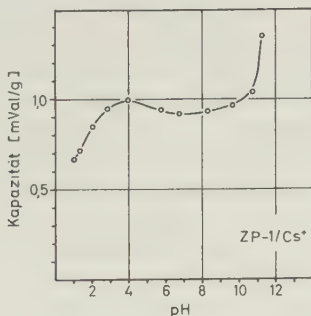


Abbildung 30

Kapazität von ZP-1 für Cäsiumionen in Abhängigkeit vom pH-Wert der eingesetzten Lösung (500mg ZP-1, 50-100 mesh, 50 ml 0,1 n CsCl-Lösung)

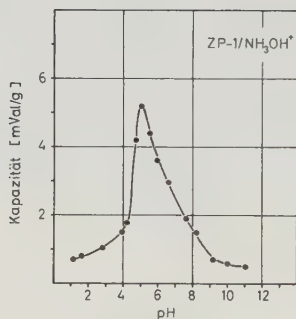


Abbildung 31

Kapazität von ZP-1 für Hydroxylammonium in Abhängigkeit vom pH-Wert der eingesetzten Lösung (500 mg, ZP-1, 50-100 mesh, 50 ml 1M Lösung)

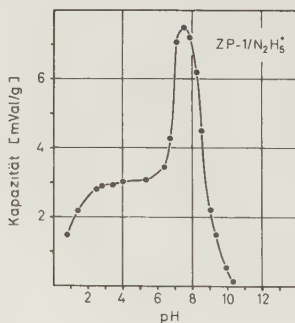


Abbildung 32

Kapazität von ZP-1 für Hydrazinium in Abhängigkeit vom pH-Wert der eingesetzten Lösung
(500 mg ZP-1, 50-100 mesh, 50 ml 0,5 n Lösung)

2.5 Säulenverfahren

Allgemeines

Für die praktische Anwendung von Ionen- und Redoxaustauschern ist das Säulenverfahren wichtiger als das batch-Verfahren. Es ermöglicht kontinuierlichen Betrieb und eine quantitative Anwendung von zum Gleichgewicht führenden Reaktionen. Dabei werden bestimmte mechanische Anforderungen an das Austauschermaterial gestellt; genügend mechanische Stabilität, gleichmäßige Körnung und geringe Beeinflussung durch Quellvorgänge. Im Einzelnen mußten folgende Fragen geklärt und bestimmte Versuche durchgeführt werden:

- a) Eignet sich das Austauschermaterial für Säulenversuche?
- b) Bei den untersuchten Austauschern handelt es sich um schwach saure bzw. schwach basische Austauscher. Es ist bekannt, daß in diesen Fällen die Gegenionen schon durch einfache Hydrolyse eluiert werden können. Welche Menge Wasser reicht nach dem Beladen zum Auswaschen anhaftender Lösung aus, wirkt aber noch nicht eluierend?
- c) Auswaschversuche mit großen Mengen Wasser
- d) Aufnahme von Elutionskurven

Im Anschluß an diese Versuche können die Austausch- bzw. Redoxkapazitäten bestimmt werden.

Versuchsbeschreibung

500 mg oder 1000 mg Austauscher wurden etwa 2 Stunden in destilliertem Wasser vorgequollen und dann in Säulchen mit den Abmessungen 7 x 70 mm gefüllt. Die Austauscher wurden mit 100 ml etwa 1n Lösungen der betreffenden Ionen beladen. Die vom Austauscher aufgenommenen Ionen wurden nach einer der im experimentellen Teil beschriebenen Methoden bestimmt. Die Abmessungen der Säulchen waren so, daß die Aktivität bei Versuchen mit radioaktiv markierten Ionen direkt im Bohrloch eines 2"-Natriumjodidkristalls gemessen werden konnte. Die Elutionskurven wurden an mit radioaktiv markierten Ionen

beladenen Säulen aufgenommen. Die Aktivität wurde in einer an die Säule angeschlossenen Scintillatordurchflußmeßzelle bestimmt.

Ergebnisse

a) Die Austauscher HZO-1 und ZP-1 mit einer Körnung von 50 bis 100 mesh eignen sich für Säulenversuche. Es wurden in den angegebenen Säulen mit 1 g Austauscher Durchflußgeschwindigkeiten bis zu 3 ml/min erreicht. Mit einer Körnung 20 bis 50 mesh wurden höhere Durchflußgeschwindigkeiten erreicht.

b) Unter den angegebenen Säulenabmessungen und mit 0,5 bis 1 g Austauscher reichen 20 ml destilliertes Wasser zum Auswaschen anhaftender Lösung aus. Zwei Beispiele zeigen die Abbildungen 33 und 34. Es wird deutlich, daß größere Wassermengen eluierend wirken.

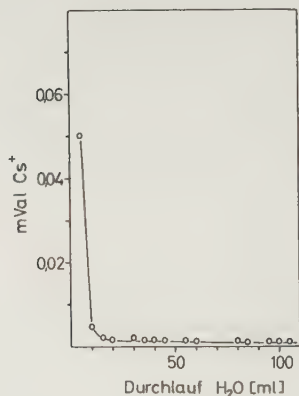


Abbildung 33

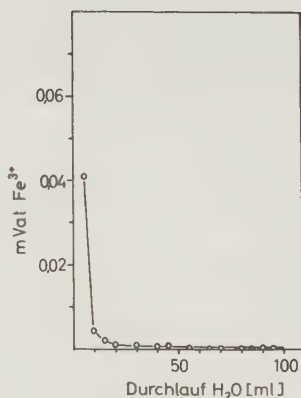


Abbildung 34

Abbildungen 33 und 34

Auswaschen noch anhaftender Lösung nach dem Beladen
(1 g Austauscher, Säule 7 x 70 mm, Durchflußgeschwindigkeit 0,5-1 ml/min, Proben zu je 5 ml Eluat)

c) Die Abbildungen 35 und 36 zeigen, daß mit genügend großen Wassermengen die Gegenionen ausgewaschen werden. Nach Waschen mit etwa 2 l Wasser werden 0,45 mVal Bromid, also 90% der ursprünglich gebundenen Menge eluiert. Ähnlich liegen die Verhältnisse für Natriumionen an ZP-1, während Eisen(III)-Ionen nur zu Beginn geringfügig ausgewaschen werden.

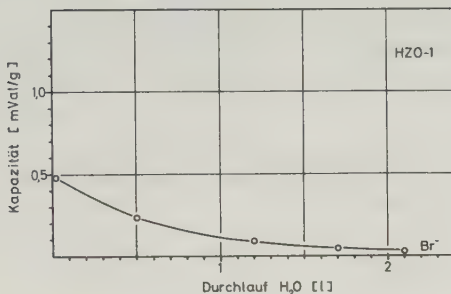


Abbildung 35

Abbildung 35: Waschen einer mit Bromid beladenen Zirkonium-oxidhydrat-Austauscher Säule mit großen Mengen destilliertem Wasser (500 mg HZO-1, 50-100 mesh, 7 x 70 mm-Säule, Durchflußgeschwindigkeit 0,5 ml/min)

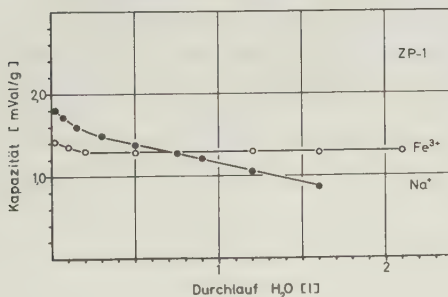


Abbildung 36

Abbildung 36: Waschen von mit Natrium- und Eisen(III)-Ionen beladenen Zirkoniumphosphat-Austauscher Säulen mit großen Mengen destilliertem Wasser (500 mg ZP-1, 50-100 mesh, 7 x 70 mm-Säule, Durchflußgeschwindigkeit 0,5 ml/min)

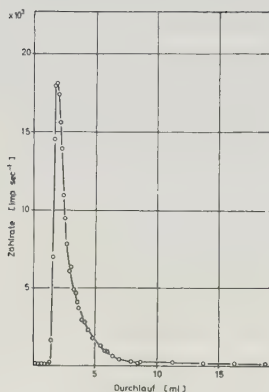


Abbildung 37

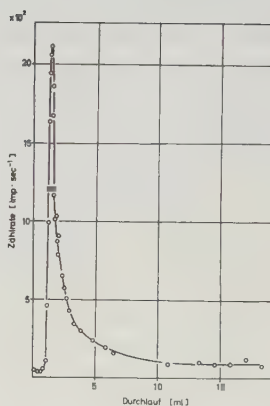


Abbildung 38

Abbildung 37 Elutionskurve einer mit Bromid beladenen HZO-1-Säule (500 mg HZO-1, 50-100 mesh, Säule: 7 x 70 mm)
Elutionsmittel: 1n Natriumsulfatlösung, Durchflußgeschwindigkeit: 0,3 ml/min, Restmenge Bromid auf der Säule nach der Elution: 0,05 mVal/g

Abbildung 38 Elutionskurve einer mit Sulfat beladenen HZO-1-Säule (500 mg HZO-1, 50-100 mesh, Säule: 7 x 70 mm)
Elutionsmittel: 2n Natronlauge
Durchflußgeschwindigkeit: 0,3 ml/min
Restmenge Sulfat auf der Säule nach der Elution: weniger als 0,1 mVal/g

d) Die Elutionskurven zweier mit radioaktiv markierten Bromid- bzw. Sulfatlösungen beladenen H₂O-1-Säulen zeigen die Abbildungen 37 und 38. Während Bromid mit 2n Natriumsulfatlösung praktisch vollständig eluiert werden kann, ist die Elution von Sulfat mit 2n Natronlauge noch unvollständig. 0,1 mVal Sulfat/g H₂O-1 können mit 20 ml 2n Natronlauge nicht eluiert werden. Ähnliche Versuche mit den Elutionsmitteln Natriumchlorid und Ammoniumnitrat zeigten, daß einwertige Anionen in schwach sauren Lösungen noch weniger eluierend wirken. Diese Tatsache ist im Hinblick auf die Verwendung der Redox-Ionenaustauscher in sauren und stark salzhaltigen Lösungen wichtig.

2.6 Ionenaustausch- und Redoxkapazitäten

Allgemeines

Als Austauschkapazität wird die bei erschöpfender Beladung insgesamt durch Ionenaustausch aufgenommene Ionenmenge in mVal/g bezeichnet. Dieser Wert sollte eine Materialkonstante sein. Die Abhängigkeit der Kapazität schwach saurer und schwach basischer, insbesondere anorganischer Austauscher von den äußeren Bedingungen (pH-Wert, Art der Gegenionen, Konzentration) bringt gewisse Schwierigkeiten bei der zahlenmäßigen Angabe von Kapazitäten mit sich. Auch ist eine Unterscheidung zwischen Ionenaustausch und Adsorption oft nur schwer möglich.

In dieser Arbeit wird daher als Kapazität die durch möglichst erschöpfende Beladung je Gramm Austauscher insgesamt aufgenommene Menge Ionen bezeichnet. Es wird keine Unterscheidung zwischen der Aufnahme durch Austausch, Fällung, Komplexbildung oder Adsorption gemacht. pH-Wert, Konzentration und Menge der Beladungslösung werden angegeben.

Als Redoxkapazität wird die bei der entsprechenden Redoxreaktion aufgenommene oder abgegebene Menge Elektronen je Gramm Austauscher definiert (mVal e/g). Bei der Angabe von Redoxkapazitäten der Redox-Ionenaustauscher ergeben sich die gleichen grundsätzlichen Schwierigkeiten wie bei den Austauschkapazitäten, da die Aufnahme von Redox-Ionen an schwach sauren oder schwach basischen und an anorganischen Austauschern wie geschildert von den äußeren Bedingungen abhängt.

Der Zusammenhang zwischen Austauschkapazität und Redoxkapazität von Redox-Ionenaustauschern ergibt sich aus den Definitionen. Unter der Bedingung, daß die Redoxreaktion einheitlich verläuft und zu einer definierten Oxydationsstufe führt, kann aus der oxydimetrischen Bestimmung der Redoxkapazität die Kapazität des Austauschers für das betreffende Redox-Ion berechnet werden.

Versuchsbeschreibung

500 mg oder 1000 mg Austauscher wurden mit je 100 ml 0,1n oder 1n Salzlösung bei Durchflußgeschwindigkeiten von 0,5 bis 1 ml/min in Säulchen mit den Abmessungen 7 x 70 mm beladen, anschließend mit 20 ml destilliertem Wasser gewaschen und die aufgenommene Ionenmenge durch eine im experimentellen Teil beschriebene Methode bestimmt. Es wurde nicht in allen Fällen geprüft, ob nicht mit wesentlich größeren Lösungsmengen und höheren Konzentrationen die Beladung noch erhöht werden könnte.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der unter den angegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Kapazitäten und Redoxkapazitäten geben die Tabellen 6 und 7 wieder.

Zirkoniumphosphat ZP-1 erreicht für Kationen Kapazitäten bis zu 3 mVal/g. Die Kapazitäten für Anionen sind etwa 10^{-3} mVal/g. Eine Ausnahme bildet Dichromat. Unter vergleichbaren Bedingungen werden für Zirkoniummolybdat ZM-1 und Zirkoniumwolframat ZT-1 niedrigere Kationen-Austauschkapazitäten erhalten.

Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 erreicht Anionen-Austauschkapazitäten von etwa 0,7 mVal/g, in einigen Fällen 1,2 bis 1,4 mVal/g. Die höchsten Redox-Kapazitäten wurden mit 9,5 mVal e/g an Hydrazinium-BioRad ZP-1 gemessen. Die Redox-Anionenaustauscher erreichen Redox-Kapazitäten bis zu etwa 3 mVal e/g.

Cer(IV)-BioRad ZP-1, BioRad HZO-1 Permanganat und -Dichromat sind Beispiele für stabile Redoxaustauscher mit extrem hohem Redoxpotential. Entsprechende organische Redoxaustauscher können wegen irreversiblen Angriffs des Harzgerüsts nicht hergestellt werden.

Tabelle 6

Kapazitäten der verwendeten anorganischen

Ionenaustauscher

Austauscher	Beladungs- Ion	lösung Konzentration	pH	Kapazität [mVal/g]
ZP-1	Kationen			
(50-100 mesh)	Natrium	0,1n	6,2	0,84
		1 n	6,2	1,39
	Cäsium	0,1n	6,3	1,32
	Hydrazinium	1 n	3,9	2,4 (c)
	Hydroxylammonium	1 n	2,8	3,0 (c)
	Kobalt(II)	0,1n	6,0	1,92
		1 n	5,4	2,38
	Eisen(II)	0,1n	{ in 1n H_2SO_4 }	0,06 (a)
		1 n		0,13 (a)
	Eisen(III)	0,1n	{ " }	0,78 (a)
		1 n		2,12 (a)
	Cer(III)	0,1n	{ " }	0,06 (a)
	Cer(IV)	0,1n	{ " }	0,87 (a)
	Anionen			
	Jodid	0,1n	6,3	0,0011
	Bromid	0,1n	6,2	0,00024
	Dichromat	0,1n	3,9	0,19
ZM-1	Kationen			
(50-100 mesh)	Natrium	0,1n	6,2	0,27
	Kobalt(II)	0,1n	6,0	0,39
	Anionen			
	Jodid	0,1n	6,3	0,0023
	Bromid	0,1n	6,2	0,00036

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Austauscher	Beladungs- Ion	lösung Konzentration	pH	Kapazität [mVal/g]
ZT-1	K a t i o n e n			
(50-100 mesh)	Natrium	0,1n	6,2	0,72
	Kobalt(II)	0,1n	6,0	0,87
	A n i o n e n			
	Jodid	0,1n	6,2	0,0021
	Bromid	0,1n	6,2	0,00008
Ultramarinblau	Natrium	0,1n	6,2	3,8
(100-200 mesh)	Silber	0,1n	5,6	1,5
Nontronit	Eisen(III)	0,1n	(in 0,1n H ₂ SO ₄)	0,06
(30-50 mesh)				
HZO-1	A n i o n e n			
(50-100 mesh)	Jodid	1 n	6,2	0,64
	Bromid	1 n	6,2	0,52
	Permanganat	0,1n	6,5	0,36
	Sulfat	1 n	6,2	0,71
	Thiosulfat	1 n	6,3	0,75 (c)
	Dithionit etwa	1 n	7-8	0,8 (c)
	Sulfit	1 n	9,4	0,8 (b)(c)
	Phosphit	1 n	8,0	1,24 (c)
	Oxalat	1 n	7,2	1,4 (c)
	Dichromat	0,1n	3,9	0,97
	K a t i o n e n			
	Natrium	0,1n	6,2	0,011
		1 n	6,2	0,012
	Silber	0,1n	5,6	0,67 (b)
		1 n	5,6	0,71 (b)

- Anmerkungen:
- (a) Beladung im batch-Verfahren
 - (b) bei Beladung im batch-Verfahren wurden höhere Kapazitäten erreicht
 - (c) Kapazität aus der oxydimetrisch bestimmten Redoxkapazität berechnet

Tabelle 7

Redoxkapazitäten der dargestellten

Redox-Ionenaustauscher

Bezeichnung	Änderung der Oxydationsstufe	Redoxkapazität [mVal e/g]
BioRad HZO-1 -Sulfit	+4/+6	0,8
" " -Thiosulfat	+2/+6	2,9
" " -Dithionit	+3/+6	2,3
" " -Phosphit	+3/+5	1,2
" " -Oxalat	+3/+4	1,4 (a)
BioRad HZO-1 -Permanganat	+7/+2	1,8
-Dichromat	+6/+3	2,9 (b)(c)
Hydrazinium -BioRad ZP-1	-2/0	9,6
Hydroxylammonium - " "	-1/+1	6,0
Eisen(II) - " "	+2/+3	0,13 (a)(b)
Eisen(III) -BioRad ZP-1	+3/+2	2,12 (a)(b)
Cer(IV) - " "	+4/+3	0,87 (a)(b)(c)

- Anmerkungen:
- (a) Beladung im batch-Verfahren
 - (b) Redoxkapazität aus der radio-chemisch bestimmten Kapazität berechnet
 - (c) Beladungslösung 0,1 normal

2.7 Stabilität der Redox-Ionenaustauscher

Die Kenntnis der Stabilität der Redoxaustauscher ist für deren praktischen Einsatz wichtig. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Redoxkapazität von der Aufbewahrungszeit. Nach der Beladung von je 1 g Austauscher im Säulenverfahren mit je 100 ml 1n Salzlösung der Redox-Ionen und anschließendem Waschen wurden die Austauschersäulen verschlossen. In Parallelproben wurde die Redoxkapazität nach verschiedenen Zeiten durch oxydimetrische Titration bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche enthält Abbildung 39.

Nur am Hydrazin-BioRad ZP-1 -Austauscher wurde eine geringfügige Abnahme der Reduktionskapazität nach dem ersten Tag beobachtet. Alle untersuchten Redox-Ionenaustauscher sind mindestens drei Tage, vermutlich jedoch einige Wochen, ohne Zersetzung aufzubewahren.

Bei den oxydimetrischen Titrationen war nur in einem Fall eine gegenüber dem gelösten Redoxsystem geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet worden. Bei dem Versuch der jodometrischen Titration des BioRad HZO-1 -Thiosulfat-Austauschers konnten nur wenige Prozent des Gesamtthiosulfats sofort titriert werden. Die Hauptmenge konnte erst nach Zusatz von konzentrierter Natriumsulfatlösung bestimmt werden. Das Sulfat diente dabei offenbar zur Elution des Thiosulfats.

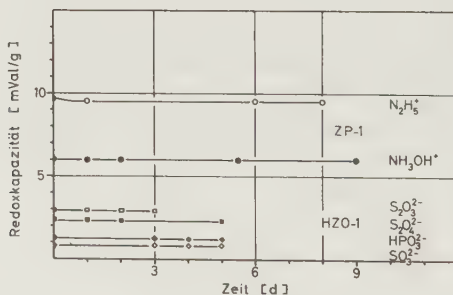


Abbildung 39

Abhängigkeit der Redoxkapazität von der Aufbewahrungszeit

3. Diskussion

Die untersuchten anorganischen Austauscher mit Gelstruktur tauschen genügend schnell aus. Die Austauschgeschwindigkeiten sind denen organischer Austauscher vergleichbar.

Unter geeigneten Bedingungen werden auch relativ hohe Kapazitäten erreicht. Bei einem Vergleich mit den Kapazitäten organischer Austauscher müssen die Volumenkapazitäten der spezifisch schwereren anorganischen Austauscher, mVal/ml Austauscher, berücksichtigt werden. Da gelegentlich Gerüstbestandteile mit Ionen der Lösung unter Komplexbildung oder Fällung reagieren und es sich um schwach saure bzw. amphotere Austauscher handelt, können die gemessenen Gesamtkapazitäten nicht in jedem Fall als Ionenaustauschkapazitäten bezeichnet werden.

Die durch Beladen anorganischer Ionenaustauscher mit geeigneten Redox-Ionen hergestellten Redoxaustauscher sind in Bezug auf die thermische und strahlenchemische Beständigkeit des Gerüsts den Redoxaustauscherharzen überlegen. Ein weiterer Vorteil ist die Oxydationsbeständigkeit des Gerüsts. Daher lassen sich auch Redoxaustauscher mit extrem hohem Redoxpotential herstellen.

Für die praktische Anwendung im Säulenverfahren erwiesen sich alle untersuchten Redoxaustauscher geeignet. Als Nachteil ist jedoch die geringe Elutionsstabilität der an den schwach sauren bzw. amphoteren anorganischen Austauschern gebundenen Redox-Ionen anzusehen.

Nach den Ergebnissen qualitativer Versuche ist die Reaktionsgeschwindigkeit der meisten der dargestellten Redoxaustauscher denen der organischen Redox-Ionenaustauscher vergleichbar.

3. Anwendung zur Abtrennung von Ruthenium

Geeignete Redoxaustauscher erlauben die Abtrennung edlerer Metalle von unedleren (11). Die Trennung beruht darauf, daß die reduzierte Form des Redoxaustauschers ein Redoxpotential besitzt, welches zwischen den Potentialen des edleren und des unedleren Metalls liegt. Das Ion des edleren wird zum Metall reduziert und im Gerüst des Austauschers mechanisch festgehalten. Nach vollständigem Auswaschen kann das abgeschiedene Metall mit oxydierenden Lösungsmitteln eluiert werden.

Nach diesem Prinzip wurden an einem mit Anthrahydrochinon beladenen Austauscherharz Kupferionen von Nickelionen getrennt (5). An einem mit Dithionit beladenen Anionenaustauscherharz gelang die Abscheidung von Kupfer aus einer mit Kupfer-64 markierten Kupfersulfatlösung zu über 99,999%. Gelegentlich ausgeschwemmte Metallfitter konnten durch einen nachgeschalteten Bausch Quarzwatte zurückgehalten werden. Später wurde an einem gleichen Austauscher Kupfer von Zink, Cadmium, Mangan und Nickel getrennt (54). Die bei diesen Versuchen verwendeten Redox-Ionenaustauscher sind wegen ihres organischen Harzgerüsts strahlenchemisch unbeständig. Bei der Auflösung der abgeschiedenen Metalle werden sie durch die Oxydationsmittel recht stark angegriffen.

Die strahlenchemische Beständigkeit der in dieser Arbeit dargestellten anorganischen Redox-Ionenaustauscher hängt nur von dem Redox-Ion, nicht vom Austauschergerüst ab. Das Gerüst ist auch gegen starke Oxydationsmittel stabil. Aus diesen Gründen ist der Einsatz der Redoxaustauscher bei den folgenden Versuchen gerechtfertigt. Wie eingangs erwähnt (Kapitel 1.4), macht die Abtrennung der Rutheniumisotope aus Spaltproduktemischen in manchen Fällen Schwierigkeiten. Daher sollten die Möglichkeiten für eine Abtrennung mit Hilfe der anorganischen

Redox-Ionenaustauscher untersucht werden.

Zur Ausarbeitung der Methode wurde zunächst mit reinen Ruthenium(III)-chloridlösungen in verdünnter Salzsäure der geeignetste Redox-Ionenaustauscher ausgewählt und an diesem die günstigsten Abscheidungsbedingungen untersucht. Anschließend sollten Versuche zur Abtrennung des Rutheniums aus einer etwa zwei Jahre alten Lösung von Spaltprodukten unternommen werden.

1. Reine Rutheniumlösungen

1.1 Auswahl der Austauscher

Die Redox-Ionenaustauscher wurden durch Beladen von Zirkoniumphosphat ZP-1 mit 1n Lösungen von Hydrazinium- bzw. Hydroxylammoniumchlorid und von Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 mit 1n Natriumsalzlösungen von Sulfit, Thiosulfat, Dithionit und Phosphit erhalten. Im Säulenverfahren wurde die Abscheidung von Ruthenium aus 0,1n salzsauren mit Ruthenium-106 markierten Ruthenium(III)-chlorid-Lösungen (0,01 mg-1 mg Ru/ml) untersucht. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug etwa 1ml/min/cm².

Unvollständige Rutheniumabscheidung ergaben die Austauscher Hydrazinium-BioRad ZP-1 und Hydroxylammonium-BioRad ZP-1. Fast vollständig wurde Ruthenium von den Zirkoniumoxidhydrat-Redoxaustauschern zurückgehalten. An BioRad HZO-1 -Dithionit und an BioRad HZO-1-Thiosulfat wurden unter den Versuchsbedingungen 99,8% des eingesetzten Rutheniums abgeschieden. Das Wiederauflösen des Rutheniums gelang mit alkalischen Perjodat- und Hypochloritlösungen. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit wurde schließlich der Dithionit-Austauscher ausgewählt.

1.2 Optimale Versuchsbedingungen

Untersucht wurde der Einfluß der Säulenpackung, des pH-Wertes der Beladungslösung und der Durchflußgeschwindigkeit auf die Rutheniumabscheidung.

Die günstigsten Versuchsbedingungen wurden wie folgt erhalten:

- a) Abschluß des Säulenauslaufs mit einem Bausch Asbestwolle
- b) Beladen von etwa 1 g HZO-1 (50-100 mesh) mit 100 ml einer auf pH=6 eingestellten Dithionitlösung
- c) Einstellen einer Durchflußgeschwindigkeit von maximal 0,1 ml/min bei Säulenabmessungen von 120x4 mm.
- d) Der pH-Wert der eingesetzten Rutheniumsalzlösungen sollte nicht unter pH=1 liegen.

Unter den angegebenen Bedingungen wurde an einer 1g-Säule aus 1 ml 0,1n salzsaurer Rutheniumchloridlösung (1 mg Ru/ml) 99,9% des eingesetzten Rutheniums abgeschieden, auch wenn die Lösung 1n an Natriumsulfat war, konnten 99,9% aus der Lösung entfernt werden. Unter den günstigsten Verhältnissen liegt die Durchbruchskapazität einer 1g-Säule des Dithionitaustauschers bei 2 mg Ruthenium.

2. Spaltproduktlösung

2.1 Ausgangslösung

Eine zwei Jahre alte Lösung von Spaltprodukten der Uran-spaltung enthält neben je 30% Cer-144 und Praseodym-144, 13% Promethium-147, je 5% Strontium-90 und Yttrium-90, je 4% Cäsium-137 und Barium-137m, etwa 1% Niob-95 und weniger als 1% Zirkonium-95 jeweils 3,4% Ruthenium-106 und dessen Tochter-nuklid Rhodium-106 (55).

Für die eigenen Versuche wurde eine derartige Lösung verwendet. Die Probelösung wurde hergestellt, indem 0,5 ml der Spaltproduktlösung (ca. 2 μ C) zusammen mit 1 ml 0,1n Salzsäure mit einem Tropfen einer Rutheniumträgerlösung versetzt wurde, welcher 0,1 mg Ruthenium enthielt. Von dieser Lösung wurden für jeden Versuch 0,5 ml verwendet.

2.2 Trennungsgang

1 g Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 wurde mit Dithionit beladen. Von der Probelösung wurden für jeden Versuch 0,5 ml auf die Säule gebracht und eine Tropfgeschwindigkeit von 0,05 ml/min eingestellt.

Die Säule hatte die Abmessungen 120x4 mm. Sie enthielt vor dem Auslaufhahn einen Bausch Asbestwolle. Bei den Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß nicht nur eine Abscheidung von Ruthenium, sondern auch eine Trennung verschiedener Spaltprodukte möglich war. Deshalb wurde eine fraktionierte Elution mit verschiedenen Lösungen durchgeführt. Es wurden Fraktionen von je 1 ml aufgefangen und die Aktivität und in einzelnen Fällen die Gammapektren der Proben gemessen. Die Ergebnisse eines typischen Versuchs zeigt Abbildung 40.

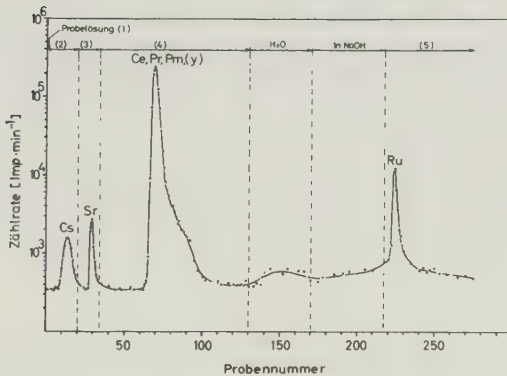


Abbildung 40

Verteilung der Aktivität auf die verschiedenen Eluate bei der Trennung einer zwei Jahre alten Spaltproduktlösung an BioRad HZO-1 -Dithionit

Die einzelnen Schritte des Trennungsgangs waren:

- (1) Aufgeben der Probelösung.
- (2) Elution des Cäsium-137 mit einer 0,1n Salzsäure, welche 1 g Natriumsulfit in 100 ml Lösung enthielt. Die Hauptaktivität besaß Probe Nr.14.
- (3) Elution des Strontium-90 mit einer auf pH=4 eingestellten Ammoniumnitratlösung, welche 0,1 g Natriumsulfit in 100 ml Lösung enthielt. Die Elutionskurve hat bei Probe Nr.29 ihr Maximum.
- (4) Elution der Seltenen Erden Cer-144, Praseodym-144 und Promethium-147 mit einer auf pH=1 eingestellten 6n Ammoniumnitratlösung mit 0,1 g Natriumsulfit auf 100 ml. Das Tochternuklid Yttrium-90 des zuvor abgetrennten Strontium-90 war zur Zeit der Messung bereits weitgehend zerfallen und ist deshalb in Klammern angegeben.
- (5) Oxydative Elution des Ruthenium-106. Die Hauptrutheniumaktivität besaß Probe Nr.224.

2.3 Isolierung von Ruthenium-106

Im Anschluß an die Elution der Seltenen Erden wurde mit Wasser neutral gewaschen. Mit 1n Natronlauge wurden schon geringe Mengen Ruthenium eluiert. 70% des Rutheniums wurden schließlich mit einer 6%igen Natriumhypochloritlösung in 0,5n Natronlauge eluiert.

Auf der Säule blieben nach der oxydativen Elution neben wenig Cer-144 der Rest Ruthenium, Zirkonium-95 und Niob-95. Abbildung 45 enthält die Gammaskpektren der Reaktivitäten an Säule und Asbestwolle.

2.4 Radiochemische Reinheit der getrennten Nuklide

Die radiochemische Reinheit der getrennten Nuklide wurde in den verschiedenen Fraktionen der Elutionskurve (Abbildung 40) gammaspektrometrisch überprüft.

Cäsium-137

Das Gammaskpektrum von Probe Nr.14 ist in Abbildung 41 wiedergegeben. Der Vergleich mit einem Cäsium-137-Präparat zeigt, daß das abgetrennte Cäsium geringe Zirkonium-95/Niob-95-Aktivitäten enthält. Die Probe enthält etwa 1% der Zirkonium-95/Niob-95-Aktivität, die an der Austauschersäule zurückgehalten wird. Eine Unterscheidung zwischen Niob-95 und Zirkonium-95 war gammaskpektrometrisch nicht möglich, da erstens die Aktivitäten sehr niedrig waren und zweitens die Auflösung des Analysatorkristalls nur 8,5% betrug. Das Gammaskpektrum des Niob-95 hat bei 770 keV ein Maximum, dasjenige des Zirkonium-95 bei 720-750 keV (56).

Strontium-90

Das Strontium-90 wurde durch den Anstieg der Aktivität des Tochternuklids Yttrium-90 charakterisiert (Abbildung 43). Im Gammaskpektrum von Probe Nr.29 konnten keine Fremdaktivitäten nachgewiesen werden.

Seltene Erden

Abbildung 42 zeigt das Spektrum von Probe Nr.69, dem Maximum der Elutionskurve der Seltenen Erden. Das Vergleichsspektrum eines Cer-144 Präparates zeigt, daß nur Cer-144 im Gleichgewicht mit dem Tochternuklid Praseodym-144 nachzuweisen ist. Wegen der sehr schwachen Gammastrahlung des Promethium-147 bei 120 keV ist dieses Nuklid im Gammaskpektrum der Probe nicht zu finden. Die Aktivität des Tochternuklids Yttrium-90 des abgetrennten Strontium-90 war zur Zeit der Messung soweit abgeklungen, daß Yttrium-90 nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Ruthenium-106

Um die Güte der Rutheniumabtrennung zu ermitteln, mußte in den Proben der Rutheniumelutionskurve (Proben Nr.205-275 in Abbildung 40) auf die anderen Nuklide und in allen weiteren Eluatn auf Ruthenium-106 geprüft werden.

In den Cäsium- und Strontiumelutionskurven ließ sich gamma-spektrometrisch kein Ruthenium-106 nachweisen. Wegen der hohen Cer-144/Praseodym-144-Aktivität ließ sich Ruthenium in den Proben Nr.63 bis Nr.112 ohne vorherige chemische Trennung nicht bestimmen. Alle Proben bis Nr.196 wurden gesammelt, mit Salzsäure angesäuert und mit Rutheniumträgerlösung versetzt. Die Lösungen wurden eingeeengt und das Ruthenium durch Reduktion mit Zinkstaub abgetrennt (57). Nach erneutem Auflösen und Reduktion zum Metall wurde ein Gammapektrum des Rutheniums aufgenommen. Die Ausbeute der Trennmethode wurde in einem Parallelversuch zu 70% bestimmt.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche enthalten sämtliche Proben von Nr.1 bis Nr.196 nicht mehr als 0,6% der Gesamtrutheniumaktivität. Unter den Versuchsbedingungen wurden also 99,4% des Spaltrutheniums an der Redoxaustauschersäule abgeschieden. In weiteren Versuchen wurde die Verteilung der Ruthenium- und Cer/Praseodym-Aktivitäten auf die verschiedenen Fraktionen bestimmt. Die Ergebnisse enthalten die Tabellen 8 und 9.

Tabelle 8

Verteilung der Cer-144/Praseodym-144-Aktivität

<u>E l u a t</u> <u>Probennummer</u>	<u>Prozent der Gesamt-</u> <u>Cer-144/Praseodym-144-Aktivität</u>
1 - 62	0
63 - 112	94,0
113 - 196	1,4
197 - 202	unter 0,3
203 - 204	" 0,04
205 - 275	" 0,18
Rest auf dem Austauscher	3,6
Rest auf dem Asbestwolle	0,4

Summe: 99,92%

Tabelle 9

Verteilung der Ruthenium-106-Aktivität

<u>E l u a t</u> <u>Probennummer</u>	<u>Prozent der Gesamt-</u> <u>Ruthenium-106-Aktivität</u>
1 - 196	0,6
197 - 198	0,1
199 - 200	0,3
201 - 202	0,5
203 - 204	0,7
205 - 275	70,0
Rest auf dem Austauscher	27,0
Rest auf der Asbestwolle	unter 0,9
Summe: 100,0 %	

3. Diskussion

Als besonderer Vorteil der anorganischen Redox-Ionenaustauscher bei der Abscheidung von Ruthenium ist die Oxydationsbeständigkeit des Gerüsts zu bewerten. Die Hauptmenge des Rutheniums kann kontinuierlich im Säulenverfahren durch starke Oxydationsmittel eluiert werden. Die Gesamtausbeute könnte bei wiederholter Regenerierung und Abscheidung unter Umständen gesteigert werden.

Nachteilig ist die schon erwähnte Tatsache, dass die Redox-Ionen an den anorganischen Austauschern nicht so elutionsstabil gebunden werden, daß Radioruthenium aus grösseren Lösungsmengen vollständig abgeschieden werden könnte. Bei geringer Strahlenbelastung kämen dafür eher organische Redoxaustauscher in Frage, die bei der Wiedergewinnung des abgeschiedenen Rutheniums allerdings oxydativ zerstört würden.

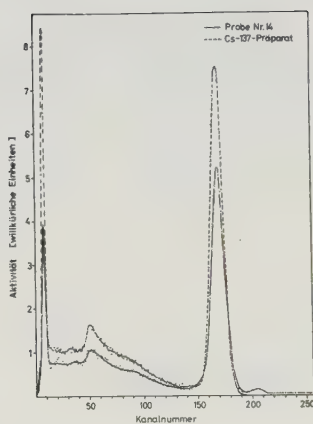


Abbildung 41

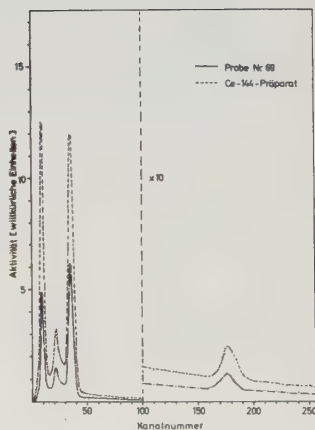


Abbildung 42

Abbildungen 41 und 42

Gammapektren der Proben 14 und 69 und von Vergleichs=
präparaten Cäsium-137 bzw. Cer-144

($E=3,9$ keV/Kanal, $3'' \times 3''$ -NaJ(Tl)-Bohrlochkristall)

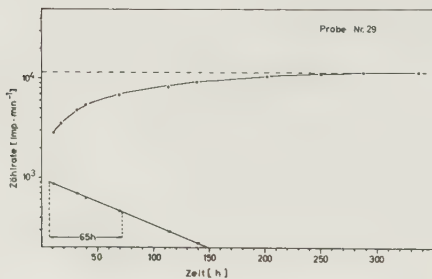


Abbildung 43

Charakterisierung des Strontium-90 in Probe 29 durch
Messung des Anstiegs der Aktivität des Tochternuklids
Yttrium-90

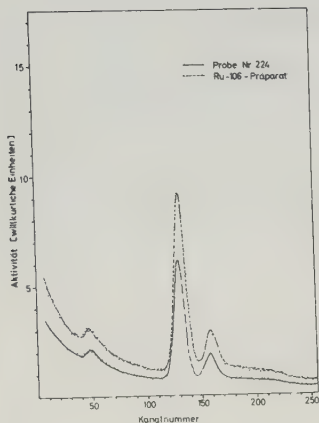


Abbildung 44

Gammapektren von Probe 224
und einem Ruthenium-106-Ver-
gleichspräparat

($E = 3,9 \text{ keV/Kanal}$, $3'' \times 3''$ -
NaJ(Tl)-Bohrlochkristall)

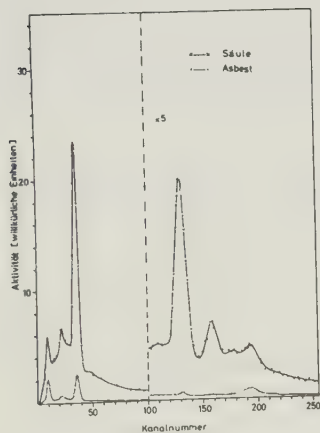


Abbildung 45

Gammapektren der Restaktivi-
täten am Austauscher und an der
Asbestwolle nach der Elution

($E = 3,9 \text{ keV/Kanal}$, $3'' \times 3''$ -
NaJ(Tl)-Bohrlochkristall)

4. Experimentelles

1. Charakterisierung der Ionenaustauscher

1.1. Trockengewichtsbestimmungen

Proben von je 500 mg Austauschermaterial wurden eingewogen und 12 Stunden im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsiccator über Calciumchlorid wurde zurückgewogen und das Trockengewicht bestimmt.

Außer bei Ultramarinblau wurde bei wiederholtem Trocknen kein weiterer Gewichtsverlust festgestellt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

1.2. pH-Titrationskurve von ZP-1

In ein thermostatisiertes Titriergefäß ($20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$), mit Thermometer, hängendem Rührer und kombinierter Glaselektrode (Ingold HA 405), wurden 50 ml 1n Natriumchloridlösung eingipettiert. Nach einer halbstündigen Stickstoffspülung wurden 500 mg ZP-1 eingefüllt und die Titration mit einer 1n Natronlauge aus einer Mikrobürette begonnen. Nach jeder Titrationsmittelzugabe muß die Gleichgewichtseinstellung abgewartet werden. Diese erfolgte im Anfang schnell. Gegen Ende der Zugabe betrug die Zeit zwischen zwei Zugaben mehrere Stunden. Der Titrationsmittelverbrauch wurde auf ein Gramm Austauscher umgerechnet und gegen den pH-Wert aufgetragen (Abbildung 1). Als Meßgerät diente ein Präzisions-pH-Meter Knick, Type 35.

1.3. pH-Titrationskurve von HZO-1

Die Zeit, die zur Gleichgewichtseinstellung bei der Titration von HZO-1 mit Salzsäure nach jeder Titrationsmittelzugabe benötigt wurde, betrug mehr als 10 Stunden. Aus diesem Grund wurde das folgende diskontinuierliche Verfahren vorgezogen. Je 500 mg HZO-1 wurden in 20 Erlenmeyerkölbchen von 100 ml Inhalt eingewogen und mit je 50 ml 1n Natriumchloridlösung versetzt. Nach halbstündiger Stickstoffspülung wurden je Probe steigende Mengen 1n Salzsäure aus einer Mikrobürette zugesetzt. Die Kölbchen wurden verschlossen

und zwei Tage geschüttelt. Die Temperatur war während dieser Zeit $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Die pH-Werte der 20 Lösungen wurden dann mit einer Einstabmeßkette Ingold HA 405 und einem pH-Meter Knick, Typ 35 gemessen. Abbildung 2 zeigt die auf 1g Austauscher umgerechnete Titrationskurve.

2. Batch-Verfahren

Das in der (H^+) -Form vorliegende Zirkoniumphosphat ZP-1 hatte eine Körnung von 50-100 mesh. Das gleiche gilt für (H^+) -Zirkoniummolybdat ZM-1 und (H^+) -Zirkoniumwolframat ZT-1. Das Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 lag in der $(\text{OH}^-, \text{Cl}^-)$ -Form vor. Die Korngröße war ebenfalls 50-100 mesh. Das Ultramarinblau war durch Abschlämmen, Trocknen bei 25°C und Sieben auf eine Korngröße von 100-200 mesh gebracht worden. Es lag in der (Na^+) -Form vor. Nontronit wurde in der natürlich vorkommenden, oxydierten Form mit einer Körnung von 30-50 mesh verwendet.

Die Beladungslösungen wurden durch Einwiegen einfacher Salze der zu untersuchenden Ionen und Auflösen in Wasser, in einigen Fällen in 0,1n und 1n Schwefelsäure oder verdünnter Natronlauge, hergestellt. Lösungen mit Salzkonzentrationen unter 1n wurden durch Verdünnen der 1n- oder 2,5n-Lösungen erhalten. In den meisten Fällen wurde der Gehalt der Lösungen analytisch überprüft. Wenn nicht anders vermerkt, wurden analysenreine Chemikalien (Riedel-de Haen; Merck) benutzt.

2.1. Zeitlicher Verlauf des Austausches

Für jede Versuchsreihe wurde in mehrere 100 ml-Erlenmeyerkölbchen je $0,500 \pm 0,001$ g Austauscher eingewogen. Aus einer schnell auslaufenden Pipette wurden 50 ml Beladungslösung eingefüllt. Die Kölbchen wurden verschlossen und auf einer Schüttelmaschine mit horizontal kreisender Bewegung (200 Umdrehungen/Minute) geschüttelt. Einzelne Kölbchen wurden nach 1/2; 1; 2; 4; 8; 15; 30; Minuten oder nach längeren Zeiten von der Schüttelmaschine genommen und die über dem Austauscher stehende Lösung abdekantiert oder in einigen Fällen abfiltriert. Anhaftende Lösung wurde durch viermaliges kurzes Schütteln mit 10 ml-Portionen destillierten Wassers entfernt. Die Menge der vom Austauscher aufgenommenen Ionen wurde nach

einer in Kapitel 44 näher beschriebenen Bestimmungsmethode meist direkt am Austauscher gemessen und gegen die Schüttelzeit aufgetragen. Der Zeitfehler, der durch das Einpipettieren und Abdekantieren entstand, betrug etwa $\pm 0,1$ Minute. Der durch das Abdekantieren entstehende Austauscherverlust lag unter 0,5% der Einwaage. Für jeden Meßwert wurden Doppelbestimmungen, in einzelnen Fällen Mehrfachbestimmungen gemacht. Die Ergebnisse waren in den meisten Fällen auf $\pm 2\%$ reproduzierbar, bei einer Schüttelzeit von 1/2 Minute dagegen nur auf $\pm 5\%$. Die Temperatur bei den Versuchen war $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.2. Konzentrations- und pH-Abhängigkeit

Alle Messungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit Proben von $0,500 \pm 0,001$ g Austauscher und 50 ml Beladungslösung in 100 ml-Schliff-Erlenmeyerkolben durchgeführt. Die Kolben wurden auf einer Schüttelmaschine mit horizontal kreisender Bewegung bei 200 Umdrehungen/Minute bis zur praktischen Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wurde die über dem Austauscher stehende Lösung abdekantiert oder abfiltriert und anhaftende Lösung durch viermaliges Schütteln mit 10 ml-Portionen destillierten Wassers entfernt. Die Kapazität oder die Redoxkapazität wurde nach einer in Kapitel 4.4 beschriebenen Bestimmungsmethode gemessen.

Für die Einstellung der pH-Werte der Beladungslösungen verbot sich die Anwendung von Puffern, da durch diese zu hohe Fremdionenkonzentrationen eingeschleppt würden. Die pH-Werte wurden deshalb durch direkte Zugabe von Säure oder Lauge eingestellt. Dafür wurden Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure bzw. Ammoniak oder Natronlauge verwendet. Die Messung der pH-Werte erfolgte mit einer Glaselektrode Ingold HA 405 und einem Knick-pH-Meter, Typ 35. Bei den Lösungen, die radioaktiv indiziert werden sollten, geschah die Messung vor der Zugabe der meist trägerfreien, neutralen Nuklidlösungen. Da nur einige Tropfen dieser Lösungen für 1 Liter Beladungslösung benötigt wurden, war eine Änderung des pH-Wertes nicht zu befürchten gewesen. Der Fehler der pH-Werte der Beladungslösungen wurde in ungünstigen Fällen auf $\pm 0,2$ pH-Einheiten, im Durchschnitt auf $\pm 0,1$ pH-Einheiten geschätzt.

3. Säulenverfahren

3.1. Auswaschversuche

0,500 $\pm$ 0,001 g Austauscher wurden eingewogen und 2 Stunden in Wasser vorgequollen. Anschließend wurde der Austauscher in eine Säule mit den Abmessungen 70 x 7 mm gefüllt, und über ein Vorratsgefäß mit 100 ml Beladungslösung beschickt. Nach der Beladung wurden 100 ml destilliertes Wasser in das Vorratsgefäß gefüllt und bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,2 bis 0,5 ml/min Eluate von je 5 ml aufgefangen. In den einzelnen Fraktionen wurde das betreffende Ion radiochemisch oder oxydimetrisch bestimmt.

Für die Auswaschversuche mit großen Wassermengen wurden Parallelproben, wie oben beschrieben, mit Lösungen radioaktiv indizierter Ionen beladen und anschließend an einer Verteileranlage mit Durchflußgeschwindigkeiten von etwa 0,5 ml/min gewaschen. Die Aktivitäten der einzelnen Austauscherproben wurden nach dem Waschen mit bestimmten Wassermengen in der in Folie eingeschweißten Austauschersäule direkt im Bohrloch eines 2"-NaJ(Tl)-Kristalls gemessen.

3.2. Elutionskurven

Etwa 0,5 g Austauscher wurden eingewogen, 2 Stunden in Wasser vorgequollen und in eine Austauschersäule (70 x 7 mm) gefüllt. Nach der Beladung mit 100 ml Lösung radioaktiv indizierter Ionen wurde an die Säule eine Scintillatordurchflußmeßzelle mit Scintillationszähler und Zählgerät angeschlossen. Nach kurzem Waschen wurde das Elutionsmittel in das Vorratsgefäß gefüllt und eine Tropfgeschwindigkeit von 0,5 ml/min eingestellt. In bestimmten Zeitabständen wurde die Zählrate gemessen und gegen das Volumen des Eluates aufgetragen. In einzelnen Fällen wurden die Eluate in Reagenzgläsern im Fraktionsammler aufgefangen und die Aktivitäten anschließend im Bohrlochkristall eines Gammaprobe nwechs lers gemessen.

3.3. Ionenaustauschkapazitäten

Je 0,500 $\pm$ 0,001 g Austauscher wurden 2 Stunden vorgequollen und in Säulen (70 x 7 mm) gefüllt. Nach dem Beladen mit 100 ml Lösung radioaktiv indizierter Ionen und Waschen mit 20 ml destilliertem Wasser, wurde jede Säule in Folie ein-

geschweißt und die Aktivität im Bohrlochkristall bestimmt. Die Aktivität einer Probe bekannten Gehalts wurde unter der gleichen Geometrie gemessen und die Kapazität berechnet.

3.4. Redoxkapazität

0,500 $\pm$ 0,1 g Austauscher wurden nach dem Vorquellen in eine 70 x 7 mm-Säule gefüllt und mit 100 ml Lösung eines bestimmten Redox-Ions beladen. Nach dem Waschen mit 20 ml destilliertem und sauerstoffarmen Wasser wurde die Austauschkörner in 300-ml-Erlenmeyerkölbchen gespült und die aufgenommenen Ionen oxydimetrisch titriert. Bei den oxydationsempfindlichen Ionen wurde unter Stickstoffspülung gearbeitet.

3.5. Rutheniumabscheidungen

Zur Abscheidung von Ruthenium an den beschriebenen Redox-Ionen-Austauschern wurden Säulen mit den folgenden Abmessungen verwendet: Länge=150mm, Durchmesser=4mm, Querschnitt=12cm². Für ein g Austauscher ergab sich eine Füllhöhe von 100 bis 200 mm. Der Säulenauslauf wurde mit einem Bausch Asbestwolle abgeschlossen. Bei der Körnung von 50-100- mesh ergaben sich Durchflußgeschwindigkeiten von 0,3 bis 0,6 ml/min. Bei den Abscheidungsversuchen wurden etwa 0,1 ml/min eingestellt. Bei den beschriebenen sehr engen Säulen war es oft vorteilhaft, den Austauscher im batch-Verfahren zu beladen und dann in die Säule zu füllen.

4. Bestimmungen

Zur Ermittlung der Austauschrate bei kinetischen Versuchen und zur Messung von Austauschgleichgewichten und Kapazitäten muß die ausgetauschte Ionenmenge quantitativ bestimmt werden. Das ist möglich durch Messung der Änderung der Ionenkonzentration in der Lösung oder am Austauscher. Für den Fall, daß die vorgelegte Ionenmenge groß ist gegen die Menge der ausgetauschten Ionen, ist die Konzentrationsänderung in der Lösung klein. Die Messung dieser Konzentrationsänderung ist ungenauer als die Bestimmung der ausgetauschten Ionen direkt am Austauscher.

Bei den eigenen Versuchen bot sich vorteilhaft die direkte Bestimmung mit der radioaktiven Indikatormethode und bei den meisten Redox-Ionen die direkte oxydimetrische Bestimmung an.

4.1. Radiochemische Bestimmungen

Prinzip: Eine Lösung, welche Ionen, z.B. x^- , in bekannter Konzentration enthält, wird mit radioaktiven Indikatorionen $*x^-$ versetzt. Die Aktivität eines aliquoten Teils dieser Lösung wird bestimmt (Standard). Nach dem Austauschversuch werden Lösung und Austauscher voneinander getrennt und die Aktivität der vom Austauscher aufgenommenen Ionen unter gleicher Geometrie wie die des Standards gemessen. Die Menge der ausgetauschten Ionen wird aus dem Verhältnis der Aktivitäten von Standard und Probe berechnet. Voraussetzung für das Verfahren ist, daß die Halbwertszeiten der Isotope groß gegen die Meßzeiten sind.

Die verwendeten radioaktiven Isotope wurden, wenn nicht anders vermerkt, von N.V. Philips Duphar bezogen.

In den folgenden Fällen wurden die Aktivitäten der Lösungen so eingestellt, daß die Zählraten je mVal Ion etwa 10^4 bis 10^5 Impulse/Minute betragen. Je Liter Lösung wurden Aktivitäten von maximal 0,1 mC eingesetzt.

Jodid

Die Jodidlösungen wurden durch Einwägen des Kaliumsalzes und Verdünnen hergestellt.

Zur Indizierung diente eine neutrale, trägerfreie Lösung von $Na^{131}J$.

Die wichtigsten Daten des Nuklids J-131 sind:

Halbwertszeit = 8,0 d; $E_{\beta^-} = 0,61$ MeV; $E_{\gamma} = 0,36$ MeV

Von je 1 ml der Ausgangslösungen wurden die Aktivitäten in Reagenzgläsern in einem 2"-Bohrlochkristall (Meßplatz FH 49) gemessen. Nach den Versuchen wurden die Austauscherproben in Reagenzgläser gespült und die Aktivitäten mit der gleichen Zählordnung bestimmt.

Bromid

Die Bromidlösungen wurden durch Einwägen des Kaliumsalzes und Verdünnen hergestellt.

Zur Markierung stand eine neutrale Lösung von $\text{NH}_4^{82}\text{Br}$ mit einer spezifischen Aktivität von 340 mC/g Br zur Verfügung. Die wichtigsten Daten des Nuklids Br-82 sind :

Halbwertszeit = 35,9 h; $E_{\beta^-} = 0,53 \text{ MeV}$; $E_{\gamma} = 0,16; 0,89 \text{ MeV}$

Die Messungen des Standards und der Proben erfolgten wie bei Jodid in Reagenzgläsern im 2"-Bohrlochkristall und mit dem Meßplatz FH 49.

Sulfat

Die Sulfatlösungen wurden durch Einwägen von kristallisiertem Natriumsulfat und Verdünnen hergestellt.

Zur Markierung diente trägerfreies $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ in neutraler, verdünnter Natriumchloridlösung.

Die wichtigsten Daten des Schwefelisotops S-35 sind :

Halbwertszeit = 87 d; $E_{\beta^-} = 0,167$; keine Gammastrahlung.

Schwefel-35 ist ein relativ schwacher β -Strahler. Bei der Aktivitätsmessung muß daher die Selbstabsorption berücksichtigt und eine für schwache β -Strahler geeignete Meßmethode gewählt werden. Für die eigenen Versuche wurden die Schwefel-35-Messungen in Lösung in einem Scintillatorschlauch (mit IDL-Scintillationszähler 663 und IDL-Scaler 1700) durchgeführt.

Die einzelnen $\text{H}_2\text{O}-1$ -Proben wurden nach den Austauschversuchen in je 5 ml 15%iger Salzsäure in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen in 25 ml-Meßkölbchen überführt und zur Marke aufgefüllt. Über ein Vorratsgefäß wurden die einzelnen Lösungen in den Scintillatorschlauch gefüllt. Nachdem etwa 5 ml Lösung durch den Meßschlauch gelaufen waren, stellten sich konstante Zählraten ein. Mit Hilfe der Eichkurve (Abbildung 46) konnte die Sulfatkonzentration in den einzelnen Lösungen ermittelt und daraus die Austauschrate berechnet werden.

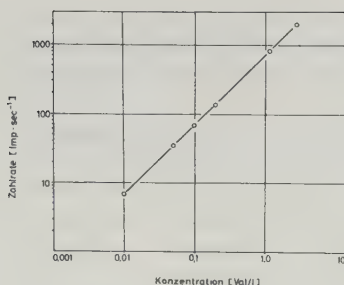


Abbildung 46

Eichkurve: Abhängigkeit der Zählrate
von der Sulfatkonzentration

Die Eichkurve wurde mit Sulfatlösungen bekannter Konzentration erhalten, die unter gleichen Bedingungen wie die Probelösungen angesetzt worden waren. Die Zählrate war der Konzentration direkt proportional und unabhängig von der Durchflußgeschwindigkeit. Die mit der angeführten Methode erhaltenen Meßergebnisse waren auf $\pm 2\%$ reproduzierbar.

Dichromat

Die Dichromatlösungen wurden durch Einwiegen des Kaliumsalzes und Verdünnen hergestellt. Verschiedene pH-Werte wurden mit Salpetersäure bzw. Kaliumhydroxid eingestellt.

Für die Markierung stand trägerfrei, neutrale $\text{Na}_2^{51}\text{Cr}_4$ -Lösung mit einer spezifischen Aktivität von 20 C/g Cr zur Verfügung.

Die wichtigsten Daten des Nuklids Cr-51 sind :

Halbwertszeit = 27,8 d; K_0 0,76 MeV; E_γ = 0,32; 0,62 MeV

Die mit $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ indizierten Kaliumdichromatlösungen wurden zwei Tage bis zum Versuchsbeginn stehen gelassen, damit sich das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht mit Sicherheit eingestellt hatte. Die Aktivitätsmessungen von Standard und Proben erfolgten integral und im 0,32 MeV-Peak mit 2"-Bohrlochkristall im Gammaprobewechsler Iso/Matic 707.

Natrium

Die verschiedenen Lösungen wurden durch Einwägen des Chlorsids, des Nitrats und des Sulfats und durch Verdünnen hergestellt.

Die Markierungen wurden mit einer trägerfreien $^{22}\text{NaCl}$ -Lösung vorgenommen.

Die wichtigsten Daten des Natrium-22 sind :

Halbwertszeit = 2,6 a; $E_{\beta}^{+} = 1,83 \text{ MeV}$; $E_{\beta}^{+} = 0,54 \text{ MeV}$

$E_{\gamma}^{0} = 1,28 \text{ MeV}$

Die Messungen erfolgten im 2"-Bohrlochkristall. Als Zählgeräte dienten der Meßplatz FH 49 und der Iso/Matic 707.

Cäsium

Die Cäsiumlösungen wurden durch Einwägen von Cäsiumchlorid und Verdünnen hergestellt.

Zur Markierung diente eine trägerfreie Lösung von $^{137}\text{CsCl}$ in verdünnter Salzsäure.

Die wichtigsten Daten des Cäsium-137 sind :

Halbwertszeit = 30 a; $E_{\beta}^{-} = 1,18 \text{ MeV}$; $E_{\beta}^{-} = 0,52 \text{ MeV}$

Tochternuklid Barium-137m :

Halbwertszeit = 2,6 m; $E_{\gamma} = 0,66 \text{ MeV}$

Die Messungen erfolgten nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts über die Gammastrahlung des Tochternuklids Barium-137. Meßanordnung und Meßgeräte waren wie bei Natrium-22.

Silber

Die Lösungen wurden durch Einwägen des Nitrats und Verdünnen hergestellt.

Zur Markierung stand eine salpetersaure $^{110\text{m}}\text{AgNO}_3$ -Lösung mit einer spezifischen Aktivität von etwa 1C/g Ag zur Verfügung.

Das Nuklid Silber-110m hat folgende Daten :

Halbwertszeit = 253 d; $E_{\beta}^{-} = 0,086$; $0,536 \text{ MeV}$

$E_{\gamma} = 0,12$; $0,66$; $0,88... \text{ MeV}$

Die Messungen wurden im 2"-Bohrlochkristall mit dem Meßplatz FH 49 durchgeführt.

Kobalt

Die Lösungen wurden durch Einwägen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Verdünnen hergestellt.

Für die Markierungen stand eine schwach salzsaure Lösung von 60 CoCl_2 mit einer spezifischen Aktivität von etwa 10 c/g Co zur Verfügung.

Nuklid Kobalt-60 :

Halbwertszeit = 5,24 a; $E_{\beta^-} = 0,31; 0,48 \text{ MeV}$

$E_{\gamma} = 1,33; 1,17; 2,16 \text{ MeV}$

Die Messungen wurden im $2''$ -Bohrlochkristall am Meßplatz FH 49 vorgenommen.

Eisen(II) und Eisen(III)

Die Eisen(II)-Lösungen wurden durch Einwägen von Eisenpulver (puriss., Fluka) und Auflösen in verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoff hergestellt. Der Gehalt einiger Lösungen wurde durch Titration mit Permanganat überprüft. Zur Herstellung der Eisen(III)-Lösungen wurde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eingewogen und in Schwefelsäure gelöst. Es wurde mit Wasserstoffperoxid zum Eisen(III) oxydiert. Die Schwefelsäurekonzentration wurde auf 1 Val/l eingestellt.

Zur Indizierung diente eine schwach salzsaure Lösung von $^{59}\text{FeCl}_3$ mit einer spezifischen Aktivität von 2 C/g Fe .

Nuklid Eisen-59 :

Halbwertszeit = 45 d; $E_{\beta^-} = 0,46; 0,27 \text{ MeV}$

$E_{\gamma} = 0,19; 1,29; 1,10 \text{ MeV}$

Die Messungen wurden im Gammaprobewechsler Iso/Matic 707 durchgeführt.

Cer(III) und Cer(IV)

Die Cer(IV)-Lösungen wurden durch Einwägen des Sulfats und Auflösen in 1n Schwefelsäure hergestellt.

Die Cer(III)-Lösungen wurden durch Reduktion schwefelsaurer Cer(IV)-Lösungen mit Wasserstoffperoxid erhalten.

Die Schwefelsäurekonzentration wurde auf 1Val/l eingestellt.

Zur Indizierung diente eine trägerfreie Lösung von $^{144}\text{CeCl}_3$ in 0,9n Salzsäure.

Nuklid Cer-144:

Halbwertszeit = 285 d; $E_{\beta^-} = 0,32 \text{ MeV}$; $E_{\beta^-} = 0,18; 0,25 \text{ MeV}$
 $E_{\gamma^0} = 0,03; 0,08; 0,13 \text{ MeV}$

Tochter nuklid Praseodym-144:

Halbwertszeit = 17,5 m; $E_{\beta^-} = 3,12 \text{ MeV}$; $E_{\gamma} = 0,69 \text{ MeV}$

Die Proben wurden integral und differential (34 keV-Peak) im Probenwechsler Iso/Matic 707 gemessen. Es waren Unterschiede in den Gammaspektren der Standardlösungen und der Proben festzustellen (Abbildung 47). Bisher konnte keine Erklärung für diese Abweichungen gefunden werden.

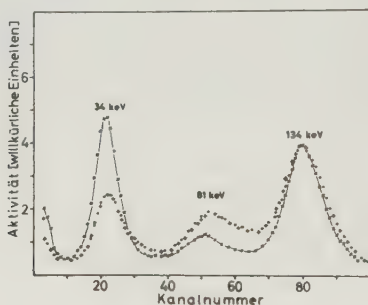


Abbildung 47

Gammaspektren von 0,5 ml $10^{-4} \text{ n}^* \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung (Standard), $5 \cdot 10^{-5} \text{ mVal}^* \text{Cer(IV)}$ an 0,5 g ZP-1 und $5 \cdot 10^{-5}^* \text{Cer(III)}$ an 0,5 g ZP-1 Standard^{*}, Cer(III)^+ , Cer(IV)

Ruthenium

Die Lösungen wurden durch Einwiegen von $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Auflösen in verdünnter Salzsäure hergestellt.

Zur Indizierung diente Ruthenium-106 in 8-10n Salzsäure (weniger als 5% Ru-103)

Nuklid Ruthenium-106:

Halbwertszeit = 1a; $E_{\beta^-} = 0,04$ MeV; keine Gammastrahlung

Tochter nuklid Rhodium-106:

Halbwertszeit = 30 s; $E_{\beta^-} = 3,53$ MeV; $E_{\beta^-} = 2,44; 3,35$ MeV

$E_{\gamma} = 0,51; 0,62; 1,05$ MeV

Die Messung des Ruthenium-106 erfolgte über die Gammastrahlung des Rhodium-106 im 2"-Bohrlochkristall.

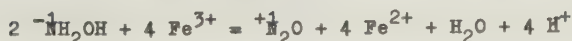
4.2. Oxydimetrische Bestimmungen

Nach dem Beladen und Waschen wurde die Titration direkt an den Austauscherkörnern durchgeführt, nachdem diese in ein 300ml-Erlenmeyerkölbchen gespült worden waren. Ein Fehler, wie er bei Kunstharzaustauschern durch Oxydation der Matrix auftreten kann, war bei den verwendeten Austauschern Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 und Zirkoniumphosphat ZP-1 nicht zu befürchten.

Hydroxylammonium

Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Hydroxylammoniumchlorid $[\text{NH}_2\text{OH}] \text{Cl}$ und Verdünnen hergestellt. Verschiedene pH-Werte wurden mit Salzsäure bzw. mit Ammoniak eingestellt. Der Gehalt der Lösungen wurde mit Eisen(III) und Rücktitration mit Permanganat bestimmt (59).

Die einzelnen Austauscherproben wurden mit 50 ml einer 2n schwefelsauren 0,1n Eisen(III)-Lösung versetzt und 5 Minuten gekocht. Nach Abkühlen und Verdünnen auf etwa 200 ml wurde mit 0,1n Permanganat das Eisen(II) titriert. Nach BRAY, SIMPSON und MACKENZIE läuft Eisen(III) folgende Reaktion ab (59):



Die Lösung muß genügend schwefelsauer sein und einen ausreichenden Eisen(III)-Überschuss enthalten. Geringe Chloridmengen sollen nicht stören.

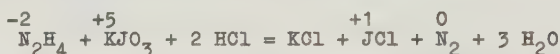
20 ml 0,1nPermanganat entsprechen 1 mVal Hydroxylammonium.

Redoxkapazitäten = $\frac{\text{Verbrauch 0,1n Permanganat}}{10 \text{ Einwaage in g}}$ [mVal e/g]

Hydrazinium

Die Lösungen wurden durch Einwägen von Hydraziniumchlorid $N_2H_4 \cdot HCl$ (rein, Dr. Th. Schuchardt) und Verdünnen hergestellt. Verschiedene pH-Werte wurden mit Salzsäure bzw. Ammoniak eingestellt. Der Gehalt der Lösung wurde jodatometrisch bestimmt (60).

Die Körner einer Austauscherprobe wurden mit etwa 50 ml Wasser in einen 300 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen gespült. Nach Versetzen mit 50 ml kalter, konzentrierter Salzsäure wurden etwa 5 ml Chloroform zugefügt. 0,1n Kaliumjodatlösung wurde portionsweise zugefügt und nach jeder Zugabe wurde die Probe ein bis zwei Minuten geschüttelt. Die Entfärbung der organischen Phase zeigt den Umschlagspunkt an. Es läuft folgende Reaktion ab (60):



Nach Erreichen des Endpunktes soll die Lösung noch etwa 3n bis 5n salzsauer sein.

40 ml 0,1n Jodat entsprechen 1 mVal Hydrazinium.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch 0,1n Jodat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad \left[\frac{\text{mVal e/g}}{\cdot} \right]$$

Sulfit

Die Sulfitlösungen wurden durch Einwägen von Natriumsulfit erhalten. Der Gehalt der Lösungen wurde oxydimetrisch mit Jodat (62) und mit Permanganat (61) bestimmt.

Die jodometrische Titration (63) des Sulfits am Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 lieferte keine reproduzierbaren Ergebnisse. Dagegen sind die Werte, die manganometrisch erhalten wurden, gut reproduzierbar und stimmen mit den jodatometrischen Analysen gut überein.

Manganometrische Titration (61) : Die Sulfitaustauscherproben wurden mit 50 ml 0,1n Kaliumpermanganatlösung und 20 ml 2n Natronlauge versetzt und eine halbe Stunde stehengelassen. Danach wurde festes Kaliumjodid zugegeben und mit 2n Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1n Thio-sulfat titriert.

10 ml Permanganat entsprechen 1 mVal Sulfid.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch } 0,1n \text{ Permanganat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

Jodatometrische Titration (62) : Zum Sulfidtaustauscher wurden 30 ml auf 10°C abgekühlte Salzsäure (1:1 Volumenteile) und 5 ml Chloroform schnell zugefügt und mit 0,1n Jodatlösung unter ständigem Schütteln bis zum völligen Verschwinden der Jodfarbe im Chloroform titriert. Der Endpunkt stellte sich nur schleppend ein.

10 ml 0,1n Jodat entsprechen 1 mVal Sulfid.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch } 0,1n \text{ Jodat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

Thiosulfat

Die durch Einwägen von Natriumthiosulfat erhaltenen Lösungen sind genügend genau. Das am Austauscher gebundene Thiosulfat wurde auf drei verschiedenen Wegen bestimmt.

Bei der jodometrischen Titration (63) erhält man ohne Zugabe von konzentrierter Natriumsulfatlösung zu den Austauschkörpern nur einen Teil der Gesamtkapazität. Das restliche Thiosulfat reagiert ohne Sulfatzusatz so schleppend, daß keine Titration möglich ist.

Bei der jodatometrischen Titration nach JAMIESON (62) stellt sich der Endpunkt der Titration wieder nur schleppend ein. Gegenüber den Ergebnissen der manganometrischen Bestimmung liegen die Werte 1 bis 2% zu niedrig. Die Ausführung dieser Titrationsen erfolgte wie beim Sulfid beschrieben.

40 ml 0,1n Jodat zeigen 1 mVal Thiosulfat an.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch } 0,1n \text{ Jodat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

40 ml 0,1n Permanganat zeigen 1 mVal Thiosulfat an.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch } 0,1n \text{ Permanganat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

Dithionit

Das kristallisierte wasserhaltige Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich in Natriumthiosulfat und Natriumhydrogensulfit bzw. Natriumpyrosulfit (64). Durch Entwässern wird es daher in das beständigere, wasserfreie Salz überführt. Für die Versuche wurde wasserfreies Natriumdithionit (gereinigt, Riedel-Haen) verwendet. Die Analyse einer Dithionitprobe gleicher Qualität ergab eine Verunreinigung mit 11,3% Thiosulfat und 11,9% Sulfit (65). Eine Lösung von Dithionit in Wasser reagiert sauer, wobei zunächst eine Zersetzung in HSO_3^- und SO_2^{2-} angenommen wird. (66) Es entsteht schliesslich $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und HSO_3^- . Alkalische Lösungen sollen dagegen beständiger sein. Die in dieser Arbeit verwendeten Dithionitlösungen wurden daher durch Einwiegen des wasserfreien Salzes und Auflösen in Natronlauge hergestellt. Je Äquivalent Dithionit wurde 0,01 Äquivalent Natronlauge eingesetzt. Der pH-Wert dieser frisch eingesetzten Lösungen lag bei etwa 7,5.

Der Gehalt der durch Einwiegen hergestellten 1 und 0,1 n Lösungen wurde manganometrisch (61) bestimmt: 1,00 ml 1n Dithionitlösung verbrauchen 25,70 ml 0,1n Permanganat, 10,00 ml 0,1n Dithionitlösung verbrauchen 25,30 ml 0,1 n Permanganat, 1 mVal Dithionit müsste 30,00 ml 0,1n Permanganat verbrauchen.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch } 0,1\text{n Permanganat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

Die Umrechnung auf die Austauschkapazität erfolgte unter der Voraussetzung, dass 30 ml 0,1n Permanganat 1 mVal Dithionit anzeigen müssten, wenn das eingesetzte Natriumdithionit durch Thiosulfat und Sulfit verunreinigt wäre.

Phosphit

Die Phosphitlösungen werden durch Einwiegen von Natriumphosphit $\text{Na}(\text{PHO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hergestellt, der Gehalt der Lösungen nach STAMM (67) manganometrisch bestimmt.

Die Phosphitaustauscherproben wurden in 50 ml-Erlenmeyerkolben mit 25 ml 0,1n Permanganatlösung und 10 ml 2n Natronlauge versetzt. Die Kölbchen wurden verschlossen und eine halbe

Stunde stehen gelassen. Dann wurde mit festem Kaliumjodid versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

10 ml 0,1n Permanganat zeigen 1 mVal Phosphit an.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch 0,1 n Permanganat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

Oxalat

Die Oxalatlösungen wurden durch Einwägen des Kaliumsalzes und Verdünnen hergestellt.

Die Oxalataustauscherproben wurden direkt mit 0,1 n Permanganatlösung in 80°C warmer 50 %-iger Schwefelsäure titriert (68).

10 ml 0,1n Permanganat entsprechen 1 mVal Oxalat.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch 0,1 n Permanganat}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

Permanganat

Die Permanganatlösungen wurden durch Einwägen von Kaliumpermanganat hergestellt. Wegen dessen begrenzter Wasserlöslichkeit konnten nur Lösungen bis zu einer Konzentration von 0,25n bereitet werden. Verschiedene pH-Werte wurden mit Salzsäure bzw. mit Natronlauge eingestellt.

Die Permanganataustauscherproben wurden mit 20 ml 0,1n Oxalsäure und 10 ml 4n Schwefelsäure solange erwärmt, bis eine klare, farblose Lösung entstanden war. Bei etwa 80°C wurde mit 0,1n Permanganat zurücktitriert.

50 ml Oxalsäure zeigen 1 mVal Permanganat an.

$$\text{Redoxkapazität} = \frac{\text{Verbrauch 0,1n Oxalsäure}}{10 \cdot \text{Einwaage in g}} \quad [\text{mVal e/g}]$$

5. Meßanordnungen und Geräte

1. Gammamessung

Zur Messung der Gammastrahlung dienten zwei 2" - NaJ(Tl) - Bohrlochkristalle (Auflösung etwa 10 %) mit Photomultipliern und angeschlossenen Zählgeräten.

Die erste Messanordnung bestand aus:

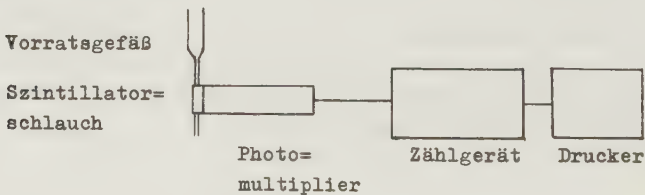
2"-Bohrlochkristall FH 421/Z6 mit Friesseke & Höpfner Grundsonde FH421 und Zählgerät Friesseke & Höpfner FH49. Zur Abschirmung diente eine Bleikammer FH33.

Die zweite Messanordnung ermöglichte automatisches Wechseln der Proben und sowohl integrale Messung als auch Messung in einem bestimmten Kanal. Sie bestand aus:

2"-Bohrlochkristall-Photomultiplier-Montage Baird-Atomic eingebaut in Baird-Atomic Probenwechsler Iso/Matic 707 mit einer 3"-Bleiabschirmung und eingebautem Zählgerät Baird-Atomic Model 530 Spectrometer.

2. Betamessung

Die Messung der mit Schwefel-35 indizierten Sulfatproben erfolgte in Lösung in einer Szintillationsdurchflussmesszelle in der folgenden Meßanordnung:



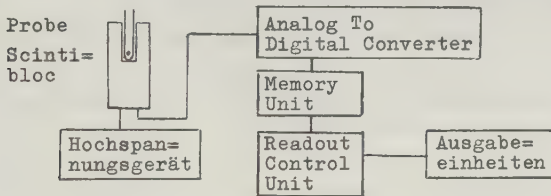
Als Durchflussmesszellen dienten eine IDL-Meßzelle und ein Meßkopf FH421/Z16 mit schlauchförmigem Szintillator. Die Photomultiplier waren ein IDL-Scintillationszähler 663 bzw. die Friesseke & Höpfner-Grundsonde FH421R. Als Zählgeräte waren ein IDL-Scaler 1700 bzw. ein Meßgerät Eckerlein e-m 1102/1203 mit angeschlossenem Kienzle-Drucker in Benutzung.

3. Gammapektrometrie

Für die Aufnahme von Gammapektren standen zwei Meßanordnungen zur Verfügung.

Es war erstens ein Einkanalpektrometer Baird-Atomic Model 530 mit automatischem Kanalvorschub und angeschlossenem Baird-Atomic Drucker. Als Detektor diente die schon erwähnte 2"-Bohrlochkristall-Photomultiplier-Montage mit 3"-Bleiabschirmung des Probenwechslers Iso/Matic 707. Die Auflösung des Detektors betrug etwa 10%. Es konnten 100-Kanalpektren aufgenommen werden.

Die zweite Meßanordnung bestand aus einem Vielkanalimpulshöhenanalysator Nuclear Data ND 181 FMR mit angeschlossenem Scintibloc (3"x3"-Bohrlochkristall, Auflösung 8,5%).



N D-1 8 1
FMR

Der Quartz & Silice-Scintibloc befand sich in einer Bleiabschirmung, Friesseke & Höpfner FH412. Zur Hochspannungsversorgung diente ein Gerät Nucletron Typ NU 1250B. Als Ausgabegerät wurde zunächst ein Tally-Lochstreifendrucker, später eine IBM-Schreibmaschine verwendet.

Vor der Aufnahme der Gammapektren von Proben niedriger Aktivitäten wurde der Nulleffekt der Meßanordnung bestimmt und auf Lochbandstreifen ausgedruckt. Nach der Aufnahme der Gammapektren der Proben wurde der Nulleffekt über einen Tally-Lochstreifenleser von dem entsprechenden Spektrum abgezogen.

5. Zusammenfassung

Auf der Grundlage der Ionenaustauscher Zirkoniumoxidhydrat-Gel BioRad HZO-1 und Zirkoniumphosphat-Gel BioRad ZP-1 wurden die folgenden Redox- Ionenaustauscher hergestellt:

BioRad HZO-1-Phosphit, -Sulfit, -Thiosulfat,
-Dithionit, -Oxalat,
BioRad HZO-1-Dichromat und -Permanganat,
Hydrazinium-BioRad ZP-1, Hydroxylammonium-BioRad ZP-1,
Eisen(II)-BioRad ZP-1, Eisen(III)-BioRad ZP-1 und
Cer(IV)-BioRad ZP-1 (*).

Die Redoxkapazitäten der genannten Austauscher wurden gemessen. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben qualitative Versuche den organischen Redox-Ionenaustauschern vergleichbare Geschwindigkeiten. Die Austauscher erwiesen sich für Säulenversuche als geeignet. Sie sind unter Luftabschluß mindestens vier Tage haltbar. BioRad HZO-1-Dichromat, BIORAD HZO-1-Permanganat und Cer(IV)-BioRad ZP-1 sind Redox-Austauscher mit sehr hohem Redoxpotential. Wegen Angriff des Harzgerüsts sind entsprechende organische Redoxaustauscher nicht stabil.

Wegen des schwach elektrolytischen Charakters der zu ihrer Herstellung verwendeten Austauscher sind die anorganischen Redox-Ionenaustauscher nur bedingt elutionsstabil. Die mehrwertigen Ionen sind elutionsstabiler gebunden als die einwertigen.

Im Zusammenhang mit der Herstellung dieser Redoxaustauscher wurden einige Eigenschaften der verwendeten anorganischen Ionenaustauscher untersucht. Der zeitliche Verlauf des Austausches verschiedener Ionen wurde gemessen. Bei den Austauschern mit Gelstruktur wurde das Gleichgewicht in den meisten praktischen Fällen schon nach einigen Minuten erreicht. In weiteren Versuchen wurden Konzentrations- und pH-Abhängigkeit der Austauschgleichgewichte untersucht. Die Versuche wurden meist mit radioaktiv indizierten Ionen durchgeführt.

(*) Die Nomenklatur erfolgte analog der Bezeichnungsweise, wie sie für organische Redoxaustauscher üblich ist.

Die Redox-Ionenaustauscher auf der Basis des Zirkonoxid-hydrat-Gels fanden Anwendung zur Abscheidung von Ruthenium. Aus schwach sauren Lösungen konnte trägerhaltiges Ruthenium-106 zu 99,8% abgeschieden werden.

An BioRad HZO-1-Dithionit gelang die Abtrennung von Ruthenium-106 aus einer zwei Jahre alten Lösung von Spaltprodukten. Nach selektiver Elution der anderen Radionuklide in der Reihenfolge: Cäsium-137, Strontium-90, und Seltene Erden (Cer-144/Praseodym-144, Promethium-147, Yttrium-90), konnte das Ruthenium-106 durch anschliessende oxydative Elution mit einer Ausbeute von 70% in gammaspektrometrisch reiner Form isoliert werden. Unter den Versuchsbedingungen blieben Niob-95 und Zirkon-95, der Rest Ruthenium-106 und eine kleine Menge Ce-144 auf der Säule.

6. Literatur

- (1) B.SANSONI, Naturwiss. 39, 281 (1952)
- (2) I.G.Farbenindustrie, Wolfen, DRP.-Anm.I, 75869 IVb
- (3) I.G.Farbenindustrie (R.GRIESSBACH, H.LAUTH, E.MEIER),
DRP.-Anm.I, 77574
- (4) H.G.CASSIDY, J.Am.Chem.Soc. 71, 402 (1949)
- (5) B.SANSONI, Dissertation, München, 1956
- (6) H.G.CASSIDY, K.A.KUN, "Oxidation-Reduction Polymers
(Redox Polymers)", Interscience Publishers, New York, 1965
- (7) G.F.MILLS, B.N.DICKINSON, Ind.Engng.Chem. 41, 2842 (1949)
- (8) B.SANSONI, Deutsches Patent 1005734
- (9) G.MANECKE, Angew.Chem. 67, 613 (1955)
- (10) B.SANSONI, Chem.Technik 10, 580 (1958)
- (11) B.SANSONI, Angew.Chem. 66, 143 (1954)
- (12) B.SANSONI, Angew.Chem. 72, 587 (1960)
- (13) B.SANSONI, Z.Elektrochem. 57, 194 (1953)
- (14) B.SANSONI, Naturwiss. 41, 212 (1954)
- (15) B.SANSONI, "Anomale Effekte bei Redoxaustauschern" in
"Ionenaustauscher in Monographien", No.1, 411,
Akademie-Verlag, Berlin, 1962
- (16) B.SANSONI, O.SIGMUND, Angew.Chem. 74, 695 (1962)
- (17) C.B.AMPHLETT, Second UN International Conference on the
Peaceful Uses of Atomic Energy 28, 17 (1958)
- (18) C.B.AMPHLETT, L.A.McDONALD, M.J.REDMAN, Chem.and Ind.
(London) 1956, 1314
- (19) Bio-Rad Laboratories, "Materials for Ion Exchange, Adsorp-
tion and Gel Filtration", Jan.1, Richmond Calif., 1966
- (20) C.B.AMPHLETT, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier
Publishing Company, Amsterdam, 1964
- (21) G.H.NANCOLLAS, R.PATERSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 259 (1961)
- (22) V.VESELY, V.PEKAREK, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 697 (1963)
- (23) M.KAUTSKY, H.WESSLAU, Z.Naturf. 9b, 569 (1954)
- (24) H.J.SCHROEDER, Dissertation, Karlsruhe, 1963
- (25) W.SEELMANN-EGGEBERT, G.PFENNIG, H.MÜNZEL, G.ZUNDEL,
Nuklidkarte, 2.Aufl., Bad Godesberg, 1961

- (26) E.I.WYATT, R.R.RICKARD, "The Radiochemistry of Ruthenium", NAS - NS 3029, 1961
- (27) L.E.GLENDENIN, Paper No. 260, p. 1549, in C.D.CORYELL, N.SUGARMAN, "Radiochemical Studies: The Fission Products", Book 3, McGraw-Hill, New York, 1951
- (28) D.W.SHANNON, "An Extraction Method for the Determination of Radioruthenium in Organic Samples, HW-48736, May 27, 1957
- (29) F.S.MARTIN, J.Chem.Soc. 1954, 2564
- (30) D.L.LOVE, A.E.GREENDALE, "Radiochemical Analyses Through Polarographic Methods II. A Rapid Procedure for Technetium and Ruthenium Radionuclides in Fission Products", USNRDL-TR-388, Nov.24, 1959
- (31) A.CAMILLI, J.F.FLAGG, "An Electrolytic Method for Separating and Determining Ruthenium in Some Redox Solutions", KAPL-200, June, 1958
- (32) L.R.BUNNEY et al., Anal.Chem. 31, 324 (1959)
- (33) F.A.COTTON, G.WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1962, S.818
- (34) K.A.KRAUS, H.O.PHILLIPS, J.Am.Chem.Soc. 78, 249 (1956); J.Am.Chem.Soc. 78, 694 (1956)
- (35) S.J.RIMSHAW, D.C.WINKLEY, RNL - CF-60-4-17, April, 1960, ref. in "The Radiochemistry of Ruthenium", NAS-NS 3029
- (36) K.A.KRAUS et al., Second UN Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 28, 3 (1958)
- (37) N.MICHAEL, W.D.FLETCHER, D.E.CROUCHER, M.J.BELL, Westinghouse Report CVNA-135 (1961)
- (38) L.BAETSLE, J.PELSMAKERS, J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 124 (1961)
- (39) C.B.AMPHLETT, L.A.McDONALD, M.J.REDMAN, J.Inorg.Nucl.Chem. 6, 220 (1958)
- (40) A.CLEARFIELD, J.A.STYNES, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 117 (1964)
- (41) J.STACHTCHENKO, C.DUVAL, Anal.Chim.Acta 5, 410 (1951)
- (42) C.DUVAL, "Inorganic Thermogravimetric Analyses", Elsevier Publishing Company, New York, 1963
- (43) C.B.AMPHLETT, L.A.McDONALD, M.J.REDMAN, J.Inorg.Nucl.Chem. 6, 236 (1958)

- (45) W.M.LATIMER, "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions", 2.Ausgabe, Prentice-Hall, New York, 1952
- (46) G.CHARLOT, "Oxidation-Reduction Potentials", Pergamon Press, Paris, 1958
- (47) J.INCZEDY, "Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern", Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, 1964, S.113
- (48) D.E.CONWAY, H.S.GREEN, D.REICHENBERG, Trans.Faraday Soc. 50, 511 (1954)
- (49) G.H.NANCOLLAS, R.PATERSON, J.Inorg.Nucl.Chem.22, 159(1961)
- (50) G.E.BOYD, A.W.ADAMSON, L.S.MYERS jr., J.Am.Chem.Soc. 69, 2836 (1947)
- (51) R.M.BARRER, Proc.Chem.Soc. 1958, 99; Chem.and Ind. (London) 1962, 1258
- (52) J.KEAY, A.WILD, Soil Sci. 92, 54 (1961)
- (53) J.INCZEDY, "Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern", Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, 1964, S.117
- (54) K.DORFNER, Dissertation, Marburg, 1959
- (55) H.F.HUNTER, N.E.BALLOU, Nucleonics 9, No.5 (1951)
ref. S.MÜLLER, P.NEMECEK, "Die Direktmessung von Spaltprodukten in Wasser", Erlangen-Bruck, März, 1965
- (56) C.E.CROUTHAMEL, "Applied Gamma-Ray Spectrometry", Pergamon Press, London, 1960
- (57) B.HEINRICH, "Ausbeutebestimmung bei der Gewinnung von Ru 106 aus dem Spaltproduktengemisch", Schule für Kerntechnik, Karlsruhe 1962
- (58) W.SHEELMANN-EGGEBERT, G.PFENNIG, "Radionuklid-Tabelle", Telefunken GmbH, Ulm, 1961
- (59) W.C.BRAY, M.E.SIMPSON, A.A.MACKENZIE, J.Am.Chem.Soc. 41, 1363 (1919)
- (60) R.A.PENNEMAN, L.F.AUDRIETH, Anal.Chem. 20, 1058 (1948)
AUDRIETH, OGG, "The Chemistry of Hydrazine", New York 1951, p.160

- (61) I.M.KOLTHOFF, Pharm.Weekblad 61, 841 (1924);
KOLTHOFF, BELCHER, "Volumetric Analyses" III, Inter-
science Publishers, New York, 1957, p.63
- (62) G.S.JAMIESON, Am.J.Sci. 38, 166 (1914);
Kolthoff, Belcher, "Volumetric Analyses" III, Inter-
science Publishers, New York, 1957, p.462
- (63) I.M.KOLTHOFF, Z.anal.Chem. 60, 448 (1921)
- (64) H.REMY, "Lehrbuch der anorganischen Chemie" I, Akade-
mische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.,
Leipzig, 1960, S.851
- (65) O.SIGMUND, private Mitteilung, Marburg, 1963
- (66) GMELIN "Handbuch der Anorganischen Chemie", Bd!"Schwefel,"
Teil B 2, S. 387
- (67) H.STAMM, Angew.Chem. 47, 791 (1934)
- (68) G.O.MÜLLER, "Praktikum der Quantitativen Chemischen
Analyse", S.Hirzel Verlag, Leipzig, 1954, S.354

Diese Arbeit wurde im Institut für Kernchemie der
Universität Marburg unter der Leitung von Herrn
Prof. Dr. K. S t a r k e angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. S t a r k e und Herrn Priv.-Doz.
Dr. B. S a n s o n i gilt mein besonderer Dank für
die Anregung zu dieser Arbeit und für die jederzeit
gewährte Förderung.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise mit
Mitteln des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung
(Forschungsvorhaben St.Sch.161) gefördert.

Lebenslauf

Am 6. 9. 1936 wurde ich als Sohn des Mittelschullehrers Bruno Winkler und seiner Ehefrau Angela, geb. Blaschke, in Schurgast, Kreis Falkenberg, geboren.

In Krappitz, Kreis Oppeln, besuchte ich von September 1942 bis Januar 1945 die Volksschule. Den Schulbesuch setzte ich bis Januar 1948 in Guthmannshausen, Kreis Sömmerda, fort und anschließend in Buttstädt, Kreis Sömmerda. Dort bestand ich im Juni 1954 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1955 begann ich an der Philipps-Universität Marburg das Chemiestudium, wo ich im Januar 1959 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Februar 1962 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Unmittelbar danach begann ich am Institut für Kernchemie der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Starke mit der Anfertigung der Diplom-Arbeit, die ich im Januar 1964 abschloß.

Von Februar 1964 bis Januar 1966 führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Starke und Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Sansoni den experimentellen Teil der hier vorliegenden Arbeit aus.

